

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Рекомендовано учебно-методическим объединением в области лесного дела в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по направлению 655000 «Химическая технология органических веществ и топлива» по специальности 260300 «Технология химической переработки древесины», а также студентов университетов, специализирующихся по химии древесины

Издательство  Алтайского
государственного университета

Барнаул • 2002

УДК 634.0.813
ББК 36.76–1я73
М 54

Авторы: *Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова, И.Б. Катраков,
В.И. Маркин, И.В. Микушина, Ю.А. Ольхов, С.В. Худенко*

Рецензенты:

А.И. Киприанов, доктор технических наук, профессор
(Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия
им. С.М. Кирова);

В.Е. Тарабанько, доктор химических наук, ст. науч. сотр.
(Институт химии и химической технологии СО РАН);

Т.В. Рязанова, доктор технических наук, профессор
(Сибирский государственный технологический университет)

М 54 Методы исследования древесины и ее производных: Учебное
пособие / Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова, И.Б. Катраков и др.; Под ред.
Н.Г. Базарновой. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
ISBN 5-7904-0253-4

Учебное пособие, составленное в соответствии с вузовской программой, содержит описание некоторых современных подходов к исследованию древесины и ее производных.

Пособие предназначено для студентов, аспирантов, научных сотрудников химических и технических специальностей вузов.

ISBN 5-7904-0253-4

© Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова,
И.Б. Катраков, В.И. Маркин,
И.В. Микушина, Ю.А. Ольхов,
С.В. Худенко, 2002

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
ВВЕДЕНИЕ.....	9
ГЛАВА 1. МЕТОД ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ.....	11
1.1. Основы метода ИК-Фурье-спектроскопии	11
1.2. ИК-спектр древесины.....	13
1.2.1. Инфракрасный спектр лигнина	14
1.2.1.1. Область валентных колебаний гидроксильных групп в ИК-спектре лигнина.....	16
1.2.1.2. Область 3000–2800 см ⁻¹ . Валентные колебания С–Н- связей в лигнине	17
1.2.1.3. Область 1800–1400 см ⁻¹ в спектре лигнина.....	18
1.2.1.4. Область 1400–1000 см ⁻¹	19
1.2.1.5. Область 1000–600 см ⁻¹	20
1.2.2. ИК-спектр целлюлозы	20
1.2.2.1. Область валентных колебаний ОН-групп.....	23
1.2.2.2. Область валентных колебаний С–Н-связей.....	24
1.2.2.3. Область 1800–400 см ⁻¹	24
1.2.3. ИК-спектр ксилана.....	26
1.2.4. Спектр модифицированной древесины и ее компонентов	31
1.3. Математические методы улучшения разрешения спектров	33
1.3.1. Спектроскопия производных.....	33
1.3.2. Фурье-деконволюция	35
1.3.3. Подбор кривой	37
1.4. Анализ бензиловых эфиров древесины и ее компонентов методом ИК-Фурье спектроскопии	39

1.4.1. Отнесение полос ИК-спектра бензилированной целлюлозы	39
1.4.2. Соотнесение характеристических полос поглощения бензильных групп, связанных с алифатическими и фенольными остатками в бензилированной древесине	47
1.4.3. Количественное определение бензильных групп в бензилированной древесине и ее компонентах.....	51
1.4.3.1. Определение общего содержания бензильных групп в бензилированных лигноуглеводных материалах.....	51
1.4.3.2. Дифференцированное определение бензильных групп в бензилированных целлюлозе и лигнине	54
1.4.3.3. Распределение бензильных групп между компонентами в бензилированной древесине.....	56
1.5. Анализ карбоксиметилвых эфиров древесины и ее компонентов методом ИК-фурье спектроскопии	56
1.5.1. Разложение полосы поглощения карбоксильных групп в карбоксиметилированной древесине	57
1.5.2. Количественное определение карбоксиметильных групп в карбоксиметилированной древесине	62
1.5.2.1. Расчет коэффициентов экстинкции полос в области 1750–1700 см ⁻¹	62
1.5.2.2. Количественное определение карбоксиметильных групп	63
1.6. Заключение.....	64

ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

ДРЕВЕСИНЫ МЕТОДОМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	65
2.1. Общие сведения о структуре и свойствах полимеров.....	65
2.2. Основы метода термомеханической спектроскопии	68
2.2.1. Общие сведения о термомеханических методах исследования полимеров.....	68
2.2.2. Возможности метода термомеханической спектроскопии.....	69
2.2.3. Подготовка образцов и методика термомеханического анализа полимеров.....	73
2.2.4. Теоретическое обоснование метода термомеханической спектроскопии.....	75
2.2.5. Пример анализа термомеханической кривой полимеров....	80

2.3. Релаксационное и фазовое состояние древесины и ее производных по данным термомеханической спектроскопии	86
2.3.1. Релаксационное и фазовое состояния древесины осины, лигнина и целлюлозы по данным термомеханической спектроскопии	88
2.3.1.1. Анализ термомеханической кривой древесины	88
2.3.1.2. Анализ термомеханической кривой лигнина	91
2.3.1.3. Сравнительная характеристика свойств древесины, целлюлозы и лигнина	94
2.3.2. Характеристика релаксационного и фазового состояния древесины, подвергнутой механообработке	96
2.3.3. Релаксационное и фазовое состояние модифицированной древесины с термопластичными свойствами	101
2.3.4. Фазовое и релаксационное состояния карбоксиметилпроизводных древесины по данным термомеханической спектроскопии	105
2.3.4.1. Анализ термомеханической кривой продуктов карбоксиметилирования в суспензионной среде	105
2.3.4.2. Свойства карбоксиметилпроизводных, полученных твердофазным способом	112
2.3.5. Фазовое и релаксационное состояние некоторых эфиров целлюлозы по данным термомеханической спектроскопии	118
2.4. Основные сведения о свойствах древесины, ее компонентов, продуктов их модифицирования по данным термомеханической спектроскопии	121
2.5. Заключение	125
ГЛАВА 3. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ	
3.1. Введение	126
3.2. Общая характеристика метода инкрементов А.А. Аскадского	127
3.3. Ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося фрагмента структуры как основа расчета физических свойств полимеров	128

3.4. Расчет температуры начала интенсивной термической деструкции по методу А.А. Аскадского	131
3.4.1. Пример расчета температуры начала интенсивной термической деструкции полиэтилена.....	134
3.4.2. Пример расчета температуры начала интенсивной термической деструкции целлюлозы	136
3.5. Температура начала интенсивной термической деструкции эфиров целлюлозы	140
3.5.1. Особенности расчета температуры начала интенсивной термической деструкции эфиров целлюлозы.....	140
3.5.2. Простые эфиры целлюлозы	143
3.5.3. Сложные эфиры целлюлозы	145
3.5.4. Эфиры целлюлозы, содержащие атомы серы и азота	146
Список использованной литературы	149

ПРЕДИСЛОВИЕ

Древесина – самый распространенный природный полимерный материал. Значение ее в биосфере, в промышленности, в быту – безгранично. В условиях возрастающего дефицита невоспроизводимого сырья и в рамках защиты окружающей среды с каждым годом ее роль возрастает.

Одно из направлений развития современной химии высокомолекулярных соединений – это химическое модифицирование полимеров с целью придания им заранее заданных свойств. Получение модифицированных материалов на основе лигноуглеводного сырья, обладающего рядом свойств, значительно повышающих эффективность их использования в различных отраслях народного хозяйства, невозможно без разработки и создания принципиально новых способов химических превращений. Для этого необходимы новые подходы к их исследованию как исходных веществ, так и их производных.

В данном учебном пособии описаны результаты исследования древесины и ее производных методами ИК-Фурье-спектроскопии, термомеханической спектроскопии, количественного расчета температуры начала интенсивной термической деструкции по методу А.А. Аскадского.

В учебном пособии систематизированы результаты по исследованию древесины и ее производных, полученные авторами. Материалы используются в спецкурсах «Химия древесины», «Физико-химические методы исследования органических соединений» и могут быть рекомендованы студентам при углубленном изучении дисциплин и выполнении научно-исследовательских работ.

Пособие предназначено для студентов химических специальностей вузов, изучающих химию древесины, а также будет полезным для преподавателей, аспирантов, научно-технических работников, использующих современные методы исследования.

Мы надеемся, что данное учебное пособие найдет отклик среди специалистов, работающих в области химии древесины, и представленные материалы окажутся полезными. Все замечания и предложения будут приняты с благодарностью.

Отдельные части пособия написаны: глава 1 – Е.В. Карпова, И.Б. Катраков; глава 2 – Н.Г. Базарнова, Ю.А. Ольхов, И.В. Микушина, В.И. Маркин; глава 3 – С.В. Худенко, В.И. Маркин.

Авторы выражают глубокую признательность рецензентам: А.И. Киприанову, Т.В. Рязановой и В.Е. Тарабанько за ценные замечания и советы.

Все замечания, направленные на улучшение данного учебного пособия, будут приняты с благодарностью.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Цель данного пособия – познакомить химиков с современными методами исследования древесины и ее производных: ИК-Фурье-спектроскопия, термомеханическая спектроскопия (ТМС), термодеструкция полимеров по методу А.А. Аскадского. Первые два метода являются экспериментальными, последний – расчетный. Все методы эффективны и экспрессны.

Первая глава учебного пособия посвящена ИК-спектроскопии древесины, целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз и их простых и сложных эфиров. Описание ИК-спектров древесины и ее основных компонентов [1–3, 7, 18, 23, 44, 110] как правило разрознено. В представленном учебном пособии все данные сведены вместе. Часть материала представлена в виде таблиц, что очень удобно и наглядно в учебном процессе, а в исследовательской деятельности послужит справочным материалом.

Инфракрасная спектроскопия – один из наиболее информативных современных методов исследования растительного сырья. В первых работах по применению данного метода проводились визуальные сравнения спектров на качественном уровне. Далее ИК-спектры древесины и ее производных стали анализировать количественно, сравнивая интенсивности полос, используя методы внутреннего и внешнего стандарта при подготовке образцов для спектрофотометрирования. Применение соответствующих методик позволило полуколичественно оценивать тот или иной продукт модифицирования целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина.

В 1970–1980-х гг. был поставлен вопрос о количественной интерпретации основных полос поглощения, принципиальное решение которого стало возможным с введением компьютерного оснащения метода с набором соответствующих прикладных программ, способных облегчить рутинную работу спектроскопистов.

В данном пособии впервые для описания количественной характеристики продуктов химически модифицированной древесины используется метод Фурье-преобразования. Приводится краткое описание математических методов – спектроскопия производных,

Фурье-деконволюция, подбор кривых, которые по ряду причин не имеют широкого доступа и в этом плане особенно полезны начинающим спектроскопистам. В качестве объектов исследования были выбраны карбоксиметилловые и бензиловые эфиры древесины и ее компонентов. Приведены методики определения как суммарного, так и дифференциального содержания функциональных групп, находящихся у алифатических и фенольных гидроксидов в лигнине и в древесине.

В 1989 г. в практику изучения физического состояния синтетических полимеров был введен метод термомеханической спектроскопии. Вторая глава посвящена именно этому совершенно новому способу исследования, разработанному учеными Института проблем химической физики РАН. Авторы показали возможность использования данного метода для древесины и ее производных при оценке релаксационного и фазового состояния. Традиционно вначале описываются теоретические вопросы метода термомеханической спектроскопии – безрастворная комплексная диагностика молекулярно-топологического строения полимеров, основанная на использовании некоторых свойств макромолекул, помещенного в переменное во времени температурное поле. На примере древесины приведен обширный материал, касающийся характеристики релаксационного и фазового состояния древесины, ее компонентов, их производных на примере простых – карбоксиметилловых и бензиловых, и сложных эфиров – ацетатов и нитратов целлюлозы. Приведены сведения о температурных переходах: температурах стеклования, текучести и плавления, количественном соотношении между аморфным и кристаллическим состояниями, свободном геометрическом объеме, гибкости цепей макромолекул, коэффициентах линейного термического расширения, молекулярно-массовых характеристиках полимеров. Набор новых сведений о древесине, ее компонентах и производных непременно способствует новому взгляду на древесину как на многофункциональный полимер.

В третьей главе изложено совершенно новое направление в изучении полимеров – методология и методика проведения расчетов для прогнозирования данных по термической устойчивости полимеров на основе их химического строения по методу А.А. Аскадского. На основе данной концепции были произведены расчеты по термической устойчивости и прогнозирования свойств простых и сложных эфиров целлюлозы. Использование данного метода в предсказании свойств полимерных материалов открывает широкие перспективы для их целенаправленного синтеза и будет способствовать дальнейшему практическому применению.

ГЛАВА 1. МЕТОД ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

1.1. ОСНОВЫ МЕТОДА ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

Инфракрасная спектроскопия стала рутинным аналитическим инструментом для химиков, изучающих древесину и ее основные компоненты [3], начиная с 1950-х гг. Первые ИК-спектры регистрировались на так называемых диспергирующих приборах, оборудованных призмами и дифракционными решетками. В 80-х гг. их начали вытеснять ИК-Фурье-спектрометры, возможности которых гораздо шире [4].

В ИК-Фурье-спектрометрах с образцом взаимодействует интерферирующая волна, в отличие от дисперсионных приборов, в которых энергия взаимодействия находится в строго определенном диапазоне длин волн. Интерферирующая волна продуцируется в интерферометре (рис. 1), наиболее распространенным из которых является интерферометр Майкельсона. Для контроля работы интерферометра, сбора и хранения данных и, самое главное, проведения преобразования Фурье используется ЭВМ. Кроме того, с помощью компьютера проводится последующая обработка спектра [5].

Параллельный пучок света из инфракрасного источника направляется в интерферометр Майкельсона, где он, попадая на разделитель (полупрозрачное зеркало, изготовленное из KBr или CsI и покрытое тонким слоем германия), расщепляется на два луча. Один луч отражается от фиксированного зеркала, другой – от движущегося. После отражения от зеркал лучи соединяются и образуют реконструированный пучок, который оптически является результатом интерференции волн. Интерферирующий световой пучок проходит через образец и изменяется, взаимодействуя с ним.

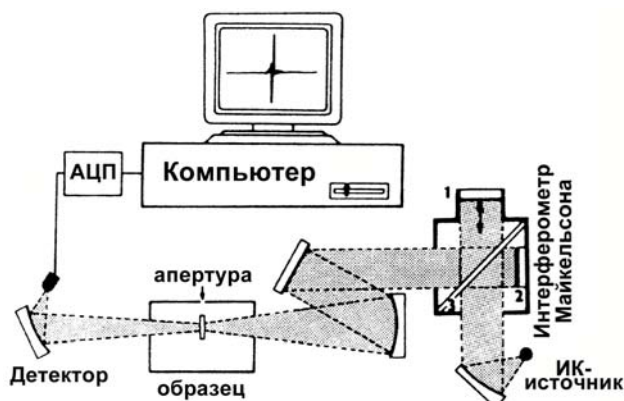


Рис. 1. Принципиальная схема Фурье-интерферометра: 1 – движущееся зеркало; 2 – неподвижное зеркало; 3 – разделитель луча [5]

Далее луч попадает на детектор, где сигналы переводятся в цифровой формат и хранятся в ЭВМ. Полный ИК-спектр может быть получен уже после одного цикла движения зеркала с помощью быстрого преобразования Фурье. Обычно проводится несколько сканирований образца, что улучшает отношение сигнал/шум. После каждого сканирования рассчитывается средняя интерферограмма. Интерферограмма является функцией сигнала от времени двух лучей интерферометра. Затем интерферограмма подвергается дальнейшей обработке (заполнение нулями, фазовая коррекция, аподизация), которая необходима для компенсации инструментальных артефактов.

Преобразование Фурье является декодирующей процедурой, с помощью которой сигнал переводится из временной области, в которой он является функцией разности хода в область частот, где он функция частоты согласно формуле

$$y(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\tilde{\nu}) \exp(+2\pi i \tilde{\nu} x) dx, \quad (1)$$

где x – разность хода; $A(x)$ – интерферограмма; $\tilde{\nu}$ – любое волновое число; $y(x)$ – спектр.

К достоинствам Фурье-интерферометров относится не только быстрота съемки спектра, но и высокое отношение сигнал/шум. В обычном приборе свет фокусируется на щель, и именно изображение этой щели проектируется на детектор. Хорошее разрешение реализуется только при очень узкой щели, так как только в этом случае на детектор попадает узкая область спектра. Однако такое уменьшение полной энергии, проходящей через прибор, требует применения усилителей сигнала с высоким коэффициентом усиления и, следовательно, большим уровнем шумов. В Фурье-спектрометрах используются параллельные пучки и не требуются щели. В результате вся энергия проходит через прибор, не требуя усиления, а разрешающая способность определяется только длиной хода зеркала. Разрешающая способность Фурье-спектрометра постоянна по всему диапазону, тогда как в обычных спектрометрах она зависит от угла, под которым расположены решетка или призма к световому пучку, и поэтому меняется с частотой. Особенно плохой она бывает на краях спектра [6].

1.2. ИК-СПЕКТР ДРЕВЕСИНЫ

Инфракрасный спектр древесины представляет собой не просто сумму полос поглощения ее отдельных компонентов, но включает в себя полосы, характеризующие связи, существующие между макромолекулами целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз. Спектры выделенных компонентов древесины могут значительно отличаться друг от друга в зависимости от метода выделения. Полисахариды при выделении подвергаются гидролизу, что ведет к значительному уменьшению молекулярной массы и степени кристалличности. Лигнин при выделении подвергается окислению, конденсации и иным процессам. Кроме того, при выделении лигнина каким-либо растворителем (диоксаном, этанолом и т.д.) выделяется «осколок» макромолекулы лигнина, не характеризующий весь набор функциональных групп и связей, присутствующих в полимере. Поэтому при сопоставлении спектров основных компонентов древесины нужно учитывать различия в структуре, обусловленные методом выделения их из древесной матрицы.

1.2.1. Инфракрасный спектр лигнина

Несмотря на расхождения в ИК-спектрах образцов лигнина в зависимости от метода выделения все препараты лигнина делятся на два типа: гваяцильные и гваяцисирингильные [7]. Иногда выделяют третий тип лигнинных спектров – гидроксифенилгваяцисирингильный [8]. Из-за аморфной структуры лигнина и сложного строения мономерных единиц только некоторые полосы могут быть соотнесены с помощью теории групп, и интерпретация спектров лигнина в основном является эмпирической. Типичный спектр диоксанлигнина древесины осины приведен на рисунке 2 и содержит примерно 20 основных несимметричных полос поглощения, имеющих тонкую структуру. В таблице 1 суммированы данные по соотнесению полос ИК-спектра такого лигнина [5].

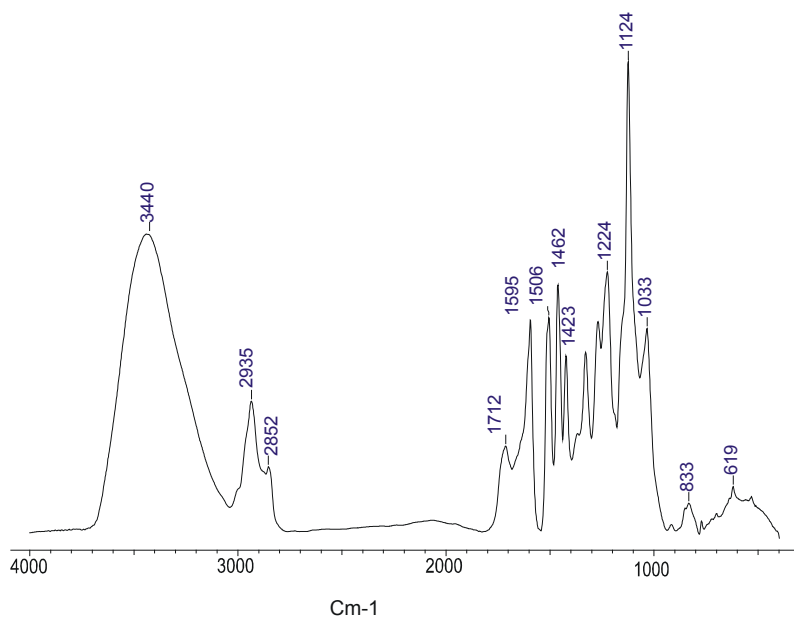


Рис. 2. ИК-спектр диоксанлигнина древесины осины

Таблица 1. Полосы поглощения лигнина лиственной древесины (Бьёркмана)

Положение полосы, см ⁻¹	Отнесение полос поглощения
3460–3412 (с.)	О–Н-валентное колебание (вовлеченные в водородную связь ОН-группы, широкая полоса)
3000–2842	С–Н-валентное колебание в метильных и метиленовых группах (обычно две четко выраженные полосы – ~2945 см ⁻¹ (ср.) и ~2850 см ⁻¹ (сл.)
1738–1709 (ср.)	С=О-валентные колебания в неконъюгированных кетонах, карбонилах и в сложноэфирных группах (часто углеводных остатков); конъюгированные альдегиды и карбоновые кислоты поглощают около и ниже 1700 см ⁻¹
1675–1655 (ср.)	С=О-валентные колебания в <i>para</i> -замещенных ароматических кетонах; сильные электроотрицательные заместители понижают волновые числа
1605–1593 (с.)	С–С-валентные колебания ароматического кольца + С=О валентные колебания ($S^* > G^{**}$; G конденсированное > G в простых эфирах)
1515–1505 (с.)	С–С-валентные ароматические скелетные колебания ($G > S$)
1470–1460 (с.)	С–Н-асимметричные деформационные колебания в метильных и метиленовых группах
1430–1422 (ср.)	С–С-валентные ароматические скелетные колебания комбинированные с С–Н-асимметричными плоскостными деформационными колебаниями в метоксильных группах алифатические С–Н-симметричные деформационные
1370–1365 (ср.)	колебания в метильной группе (не в ОСН ₃); плоскостные деформационные О–Н колебания в фенолах
1325–1330 (ср.)	скелетные колебания сиригильного кольца + колебания конденсированного гваяцильного кольца (т.е. гваяцильное кольцо, замещенное в положении 5)
1270–1266 (ср.)	скелетные колебания гваяцильного кольца + C _{Ar} –O–C валентное асимметричное колебание
1230–1221 (с.)	скелетные колебания сиригильного кольца + С–O валентные колебания в фенолах (G конденсированное > G в простых эфирах)
1166 (плечо)	ароматические С–Н-плоскостные деформационные колебания (типично для HGS-лигнинов) + валентные С–O колебания в сложноэфирных группах (конъюгированных)

Положение полосы, см ⁻¹	Отнесение полос поглощения
1140 (плечо)	ароматические С–Н-плоскостные деформационные колебания (типичны для гваяцильных звеньев; G конденсированное > G в простых эфирах)
1128–1125 (с.)	ароматические С–Н-плоскостные деформационные колебания (типичны для сиригильных звеньев) + С–О валентные колебания во вторичных спиртах + С–О–С асимметричные валентные колебания
1086 (плечо)	валентные колебания С–О во вторичных спиртах и асимметричные С–О–С в алифатических простых эфирах
1035–1030 (ср.)	ароматические С–Н плоскостные деформационные колебания (G > S) + С–О валентные колебания в первичных спиртах + С–О–С симметричные валентные колебания (неконъюгированные)
990–966 (сл.)	–НС=СН– внеплоскостные деформационные колебания (<i>транс</i> -)
925–915 (сл.)	С–Н-внеплоскостные деформационные колебания в ароматическом кольце
858–853 (плечо)	С–Н-внеплоскостные деформационные колебания в положениях 2, 5 и 6 гваяцильного кольца
835–834 (сл.)	С–Н-внеплоскостные деформационные колебания в положениях 2 и 6 сиригильного кольца и во всех положениях гидроксиароматических звеньев
832–817 (сл.)	С–Н-внеплоскостные деформационные колебания в положениях 2, 5 и 6 гваяцильного кольца

Примечание: (с.) – сильная, (ср.) – средняя и (сл.) – слабая интенсивности полос поглощения; *S – сиригильный радикал; **G – гваяцильный радикал.

1.2.1.1. Область валентных колебаний гидроксильных групп в ИК-спектре лигнина

Область ИК-спектра 3700–3100 см⁻¹ характеризует валентные колебания различных типов гидроксильных групп, причем частоты валентных колебаний алифатических гидроксильных групп несколько выше, чем у фенольных. Установлено [9], что все гидроксильные группы лигнина вовлечены в водородные связи и поэтому фенольные группы пространственно затруднены.

В работе [10] указывается на уменьшение интенсивности полосы 3380 см^{-1} при метилировании лигнина диазометаном, что указывает на снижение содержания фенольных гидроксильных групп, вовлеченных в межмолекулярную водородную связь, которая, по данным [11], проявляется в области $3390\text{--}3150\text{ см}^{-1}$. При дальнейшем метилировании лигнина метанолом и диметилсульфатом наблюдается снижение интенсивности в области 3460 см^{-1} , что может быть вызвано уменьшением содержания спиртовых гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи [12]. С увеличением степени замещения наблюдается сдвиг максимума полосы $\nu(\text{O-H})$ в сторону больших волновых чисел, что связано с перераспределением и уменьшением гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи.

1.2.1.2. Область $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания C–H-связей в лигнине

В области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ лежат полосы валентных колебаний C–H-связей. Строго говоря, валентные колебания ароматических C–H-связей имеют полосы поглощения в области $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, однако в спектре лигнина на эту область накладывается широкая полоса валентных колебаний OH-групп, вовлеченных в водородные связи. Область $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ характеризует симметричные и асимметричные валентные колебания C–H в метильных и метиленовых группах. На основании спектров модельных соединений лигнина («кетонов Гибберта») И.М. Скурихин [13] выделил следующие колебания: полосы при $2980\text{--}2970\text{ см}^{-1}$ и $2950\text{--}2930\text{ см}^{-1}$ вызваны асимметричными, а максимум при $2860\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ – симметричными валентными колебаниями C–H-связей в метильных группах. По данным [14] интенсивность полос 2925 и 2824 см^{-1} не меняется при деметилировании, метилировании и ацетилировании, что позволяет соотнести их с асимметричными и симметричными валентными колебаниями CH_2 -групп лигнина. Слабый перегиб около 2920 см^{-1} в спектре лигнина характеризует колебания метильных групп в метоксилах [15].

Интенсивность полос поглощения около 2850 см^{-1} для различных лигнинов примерно одинакова, что позволяет использовать их в качестве приближенного внутреннего стандарта при сравнении лигнинов различных пород древесины.

1.2.1.3. Область 1800–1400 см⁻¹ в спектре лигнина

Полосы в области 1800–1400 см⁻¹ характеризуют различные валентные колебания групп с кратными связями (C=O, C=C, C_{Ar}-C_{Ar}). Здесь же располагаются полосы, обусловленные деформационными колебаниями C–H-связи и других групп.

В области 1715–1705 см⁻¹ поглощают насыщенные кетоны [16]. Сопряжение с двойной связью или ароматическим кольцом приводит к сдвигу этой полосы в область меньших волновых чисел (до 1660 см⁻¹) [17]. Полоса 1720 см⁻¹ соотносится к карбоксильным группам, которые присутствуют даже в лигнинах, выделенных в мягких условиях [18]. При переводе карбоксильной группы в ионную форму данная полоса почти исчезает и проявляются две новые полосы – 1555 и 1400 см⁻¹, которые соответствуют ассиметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксилат-иона [22].

Тип гидроксильных групп, присутствующих в соединении, можно определить по спектру ацетилированного производного. Поглощение карбонильной группы в ацетатах фенолов проявляется в области 1765 см⁻¹, а в ацетатах несопряженных спиртов – 1760 см⁻¹ [7].

В области 1700–1660 см⁻¹ проявляется поглощение валентных колебаний карбонильных групп в хиноидных структурах.

В области 1626–1608 см⁻¹ поглощают этиленовые α,β-двойные связи [7]. В спектрах лигнина это колебание проявляется как слабое плечо на интенсивной полосе 1600 см⁻¹, обусловленной колебаниями ароматического кольца. Низкая интенсивность полосы 1625–1610 см⁻¹ свидетельствует о малом количестве двойных связей в лигнине [15].

Следует отметить, что на интенсивность в области 1700–1600 см⁻¹ может оказывать влияние кристаллизационная вода (1640–1615 см⁻¹ деформационные колебания), присутствующая в выделенном образце.

К скелетным колебаниям ароматического кольца относят четыре полосы: 1605–1595, 1515–1505, 1490 и 1450–1420 см⁻¹ [19]. В спектрах лигнинов хвойных пород древесины и несопряженных моделей гваяцильного типа интенсивность полосы при 1600 см⁻¹ значительно ниже, чем интенсивность полосы при 1510 см⁻¹. В спектрах лигнинов лиственных пород и несопряженных моделей сиригильного типа интенсивности этих двух полос приблизительно одинаковы. Химическая модификация лигнина не оказывает значительного влияния на положение этих полос, поэтому для характеристики

изменения относительного содержания лигнина в анализируемых препаратах древесины, целлюлозы используют спектральный индекс содержания лигнина $Kl(v, v_s)$ или $Kl(v, v_t)$, где $v = 1595\text{ см}^{-1}$, $v_s = 895\text{ см}^{-1}$ или $v_s = 2920\text{ см}^{-1}$ (внутренний стандарт), $v_t = 2110\text{ см}^{-1}$ (внешний стандарт – $K_4[Fe(CN)_6]$).

Полосы $1470\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ многие авторы относят к асимметричным деформационным колебаниям алифатических С–Н-связей. Полосу 1430 см^{-1} относят к ножничным колебаниям CH_2 -групп, находящихся рядом с карбонильной группой [20], а также к скелетным колебаниям ароматического кольца [13]. Интенсивность этой полосы чувствительна к природе заместителей в кольце.

1.2.1.4. Область $1400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$

Данная область спектра лигнина характеризует различные валентные колебания С–С- и С–О-связей, деформационные колебания С–Н-связи и ОН-групп.

Дейтерирование гваяцильных модельных соединений приводит к исчезновению двух полос поглощения $1376\text{--}1325$ и $1220\text{--}1170\text{ см}^{-1}$, что позволяет отнести их к деформационным колебаниям О–Н-связей в фенолах и валентным колебаниям С–О-связей. Однако в спектрах дейтерированного лигнина интенсивность полосы $1370\text{--}1365\text{ см}^{-1}$ уменьшается незначительно. Предполагается [21], что наряду с деформационными колебаниями О–Н-связей в фенолах она характеризует симметричные деформационные колебания С–Н-связи.

Полосы при 1270 , 1230 и 1130 см^{-1} в гваяцильных соединениях и 1335 и 1235 см^{-1} в сирингильных производных обусловлены валентными колебаниями кольца и С–О-связей. Полосы при 1160 и 1040 см^{-1} в гваяцильных и сирингильных производных относят к плоскостным деформационным колебаниям С–Н-связей ароматического кольца.

В области $1150\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ проявляются полосы поглощения валентных колебаний С–О-связей, характерных для первичных, вторичных и третичных гидроксильных групп. Установлено [22], что первичные спирты поглощают в области $1075\text{--}1010\text{ см}^{-1}$, вторичные – $1125\text{--}1075\text{ см}^{-1}$ и третичные – $1145\text{--}1125\text{ см}^{-1}$. Сопряжение приводит к понижению значений волновых чисел. Обнаружению первичных и третичных гидроксильных групп в лигнине с помощью этих полос мешает сильное поглощение в области $1140\text{--}1130\text{ см}^{-1}$, обусловленное

плоскостными деформационными колебаниями С-Н-связей ароматического кольца. Обнаружению вторичных гидроксильных групп мешают полосы около 1125–1085 и 1065–1025 см⁻¹, характеризующие асимметричные и симметричные валентные колебания С–О–С-связи в алифатических простых эфирах [7]. По изменению интенсивностей полос поглощения в области 1250–1000 см⁻¹ можно судить о взаимодействии той или иной гидроксильной группы.

1.2.1.5. Область 1000–600 см⁻¹

В области 988–960 см⁻¹ проявляются деформационные колебания связи С–Н при двойной связи в *транс*-положении. Низкая интенсивность этой полосы в спектре свидетельствует о том, что в структуре лигнина очень мало двойных этиленовых связей.

В области 900–750 см⁻¹ проявляются внеплоскостные деформационные колебания С–Н-связей ароматического кольца различной степени и характера замещения. В гваяцильных соединениях проявляется две полосы, характеризующие колебания одного или двух атомов водорода – в области 880–850 см⁻¹ и 855–800 см⁻¹. Сирингильные соединения имеют полосу около 860–830 см⁻¹, отнесенную к деформационным колебаниям одного атома водорода. Все эти полосы имеют очень низкую интенсивность.

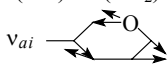
1.2.2. ИК-спектр целлюлозы

ИК-спектр целлюлозы определяется в основном поглощением трех гидроксильных групп, находящихся в составе каждого глюкопиранозного звена. Из-за образования водородных связей между собой, кислородными атомами глюкозидных звеньев и кислородными мостиками существует ряд стабильных кристаллических надмолекулярных структур, которые связаны между собой неупорядоченными областями полимера. Такое многообразие конфигураций молекулы целлюлозы обуславливает сильное уширение полос поглощения.

Исследование целлюлозы методом ИК-спектроскопии началось довольно давно. Несомненно, первой систематизацией явилась монография Р.Г. Жбанкова [3]. Большой вклад в изучение внесли работы по исследованию влияния дейтерирования на ИК-спектры целлюлоз различной степени упорядоченности [23]. На рисунке 3

приведен ИК-спектр целлюлозы, выделенной методом Кюршнера–Хоффера из древесины осины. В таблице 2 даны соотношения полос области ИК-спектра целлюлозы [24].

Таблица 2. Полосы поглощения в ИК-спектрах целлюлозы

Положение полосы, см ⁻¹	Отнесение полос поглощения	Примечание
3670–3590 (сл.)	ν_{O-H} в свободном состоянии	Полоса практически отсутствует
3550–3100 (о.с.)	ν_{O-H} , участвующих в меж- и внутримолекулярных H-связях	Широкая полоса; используется для характеристики H-связей и степени однородности
3000–2750 (ср.)	ν_{C-H} в метиленовых и метинных группировках	Используется как внутренний стандарт
1650–1630 (сл.)	δ_{H-O-H} колебания кристаллизационной воды	Интенсивность связана с содержанием влаги
1455, 1470	$\delta_t(OH) + \delta(CH)$	Для целлюлозы I (ср.) и целлюлозы II (сл.)
1430, 1420	$\delta_s(CH_2) + \delta(CH)$	I (с.), II (сл.)
1374, 1370	$\delta_t(OH) + \delta(CH) + \gamma_w(CH_2)$	I (ср.), II (с.)
1337	$\delta(OH) + \delta(CH)$	I (с.), II (сл.)
1318, 1315	$\delta(CH)$	I (ср.), II (сл.)
1284, 1280	} $\delta_t(OH) + \delta(CH) + \gamma_w(CH_2)$	I (ср.), II (сл.) соответственно
1250, 1260		
1235, 1230		
1205, 1200	$\delta(OH) + \delta(CH)$	I и II (ср.)
1163, 1160	$\delta(OH) + \delta(CH_2)$	I и II (о.с.)
1110, 1120		I и II (о.с.)
1060, 1070	$\nu_a(COC)$ мостик	I и II (о.с.)
1035 (о.с.) 1030 (о.с.)	} $\nu(C-C), \nu(C-OH), \delta(CH), \delta(OH)$	Соответственно для целлюлоз I и II
1015 (ср.) 1000 (ср.)		
1000 (сл.) 970 (сл.)		
898, 900	$\nu_s(COC)$ -мостик + $\delta(C^1H)$	I и II (сл.); полоса кристалличности; увеличивается при мерсеризации

Продолжение таблицы 2

Положение полосы, см ⁻¹	Отнесение полос поглощения	Примечание
900 (сл.)	$\delta \left(\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{OH} \\ \text{H} \end{array} \right)$	Для целлюлозы II
745 (сл.)	«Дыхательное» колебание кольца	Для целлюлозы I
715	$\gamma_{\text{H}}(\text{CH}_2)$	I (сл.), II (о.сл.)
667, 670		I и II (с.)
630 (о.сл.)	$\delta(\text{CH}) + \delta(\text{CH}_2) + \gamma(\text{CH})$	Для целлюлозы I
620, 615	(C–C) скелетные	I (с.), II (ср.)
560, 580–570		I (с.), II (сл., широкая)
521, 520	Взаимодействие между	I (ср.), II (сл.)
457, 460	кристаллического	I (ср.), II (о.сл.)
435, 415	полимера	I (ср.), II (о.сл.)
398 (сл.)		Для целлюлозы I

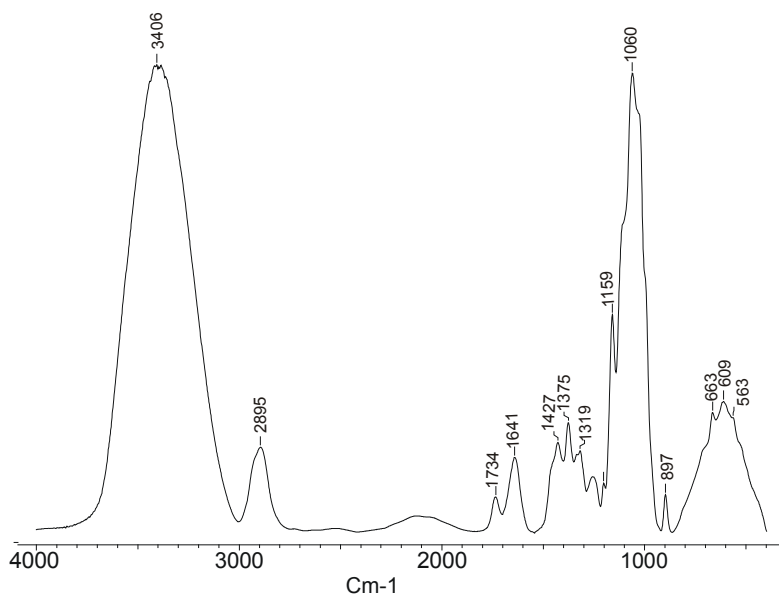
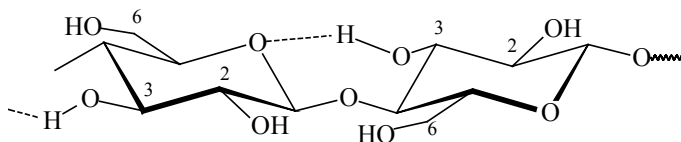


Рис. 3. ИК-спектр целлюлозы древесины осины

1.2.2.1. Область валентных колебаний ОН-групп

В области $3700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ ИК-спектра целлюлозы проявляются валентные колебания гидроксильных групп. Как было показано в [25], все гидроксильные группы целлюлозы вовлечены в водородные связи. ИК-Поглощение свободных гидроксильных групп ($\sim 3650\text{ см}^{-1}$) наблюдается только при отсутствии агрегации в газовой фазе или очень разбавленных растворах, а также в селективно замещенных производных целлюлозы. Так, с помощью метода подбора кривой область валентных колебаний ОН-групп была разложена на три полосы: свободные гидроксильные группы у 2 и 6 атомов углерода и ОН-группы, вовлеченные в водородные связи, поглощают около 3580 , 3555 и 3485 см^{-1} соответственно. Установлено, что внутримолекулярные водородные связи между гидроксильными группами в положениях C^2 , C^6 равно как и в C^3 , образуются даже в присутствии следовых количеств ОН-групп [26]. Определено, что гидроксильные группы у третьего атома углерода не существуют в свободном состоянии, образуя внутримолекулярные водородные связи с атомом кислорода глюкопиранозного кольца:



Лянг и Марчессолт [27], исследуя область $3600\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ ИК-спектров различных кристаллических форм нативных целлюлоз, отнесли полосы 3405 , 3360 , 3305 и 3350 см^{-1} к колебаниям ОН-групп, вовлеченных соответственно в межмолекулярные ($\text{O}^6\text{H}\dots\text{O}^{1''}$, плоскость $10\bar{1}$; $\text{O}^2\text{H}\dots\text{O}^{6''}$, плоскость 102 ; $\text{O}^6\text{H}\dots\text{O}^{1''}$, плоскость 101), внутримолекулярные ($\text{O}^3\text{H}\dots\text{O}^{5'}$) водородные связи.

При переходе от нативной к мерсеризованной целлюлозе в ИК-спектрах происходит сдвиг некоторых полос [28].

Область валентных колебаний ОН-групп не пригодна для количественных определений из-за наложения мощного поглощения адсорбированной воды, количество которой существенно повышается при размоле во время приготовления образцов для съемки спектра. Однако данная область дает ценную оценочную информацию о степени

замещения ОН-групп в модифицированной целлюлозе. Кроме того, по форме этой полосы можно судить о химической однородности получаемых производных [29]. Индекс симметричности оценивают по отношению левой и правой частей ширины полосы поглощения ОН-групп, измеренных от середины перпендикуляра, проведенного через максимум полосы поглощения ОН-групп и базисную линию. Базисную линию для ИК-спектров всех препаратов проводят по поглощению «фона». Для области $3800\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ базисную линию проводят через минимумы 3800 и 2700 см^{-1} .

1.2.2.2. Область валентных колебаний C–H-связей

Валентные колебания C–H-связей в метиленовых и метиновых группах целлюлозы проявляются в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$. По данным Лянга и Марчессолта [27], полосы 2945 и 2853 см^{-1} характеризуют соответственно асимметричные и симметричные валентные колебания метиленовых групп. Четыре из пяти C–H валентных колебаний проявляются около 2914 , 2897 и 2870 см^{-1} (\perp) и около 2970 см^{-1} (\parallel). Пятая полоса может перекрываться с ними в этой же области. В работе [30] методом подбора кривой были построены спектральные модели целлюлозы I и целлюлозы II. Сравнение этих двух моделей показало, что основное различие заключается в отсутствии высокочастотной полосы с максимумом 2983 см^{-1} в модели целлюлозы I.

Полосу при 2900 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) используют в качестве сравнения, если в ряде исследуемых образцов не изменяется количество валентных связей C–H [31].

1.2.2.3. Область $1800\text{--}400\text{ см}^{-1}$

Интерпретация полос в области от 1800 до 400 см^{-1} ИК-спектра целлюлозы была проведена на основании данных избирательного дейтерирования и измерения дихроизма, а также изучения целлюлоз различной степени упорядоченности [28, 36, 37]. Уточнение данных спектра с помощью новых методов продолжается и по сей день [32, 33].

Древесная целлюлоза может содержать помимо основного компонента еще гемицеллюлозы и лигнин. Присутствие этих соединений приводит к появлению дополнительного поглощения. Гемицеллюлозы (уроновые кислоты) можно распознать по полосе при 1730 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ в сложноэфирной группе). Лигнин можно распознать по

полосам скелетных колебаний бензольного кольца при 1595 и около 1500 см^{-1} (1495 см^{-1} и 1515 см^{-1} для лигинов лиственной и хвойной древесины соответственно), а также по характеристичной полосе при 1460 см^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$) [23].

В области 1635 см^{-1} поглощают молекулы адсорбированной воды. При увеличении содержания воды максимум несколько смещается в сторону больших волновых чисел [23].

Область 1500–900 см^{-1} спектров целлюлозы характеризует различные колебания С–Н-, С–О- и О–Н-связей, колебания гликозидной связи и глюкопиранозного кольца целлюлозы.

Полосы 1450 и 1430 см^{-1} отвечают за деформационные плоскостные колебания ОН-группы. Полоса $\sim 1429 \text{ см}^{-1}$ в спектре целлюлозы I соответствует ножничным колебаниям метиленовой группы. В спектре целлюлозы II этому колебанию соответствует полоса $\sim 1420 \text{ см}^{-1}$. Эту полосу называют полосой кристалличности (критерий О'Коннора), так как при аморфизации происходит ее ослабление [34].

Полоса 1375 см^{-1} характеризует деформационные колебания С–Н-связи (как правило, с одинаковой интенсивностью для образцов целлюлозы I и II), 1335 см^{-1} – деформационные О–Н-группы в плоскости. Эти полосы применяют для осуществления контроля количества целлюлозы I, перешедшей в целлюлозу II (X_{II}) [35]. Для расчета X_{II} используют следующую формулу:

$$X_{\text{II}} = \frac{D_x - D_1}{D_{\text{II}} - D_1}, \quad (2)$$

где D_x – относительная оптическая плотность полос поглощения при 1375 и 1325 см^{-1} в ИК-спектре анализируемого образца целлюлозы; D_1 – то же для образца природной целлюлозы I; D_{II} – то же для образца целлюлозы, полностью перешедшей в модификацию целлюлозы II.

Для расчетов степени кристалличности также используют соотношение оптических плотностей D_{1370}/D_{2900} [23].

Полосу поглощения при 1315 см^{-1} характеризуют как деформационные CH_2 веерные колебания, 1277 см^{-1} – С–Н деформационные, 1225 см^{-1} – вероятно деформационные О–Н в плоскости. Полосу 1202 см^{-1} относят к симметричным валентным колебаниям

гликозидной связи [33]. Полосу 1163 см^{-1} Лянг и Марчессолт отнесли к асимметричным валентным колебаниям моста С–О–С, однако ряд авторов [36] соотносят ее с С–О валентным или О–Н-деформационным колебаниям С–ОН-группы. В спектре целлюлозы II эта полоса сдвигается в область меньших волновых чисел и проявляется около 1156 см^{-1} . Полоса 1115 см^{-1} характеризует валентные колебания С–О-связи вторичной спиртовой группы $\text{C}^2\text{H}-\text{OH}$. Полоса 1111 см^{-1} отнесена [37] к валентному колебанию глюकोпиранозного кольца (ν_{ar}) [27]. Полоса 1075 см^{-1} характеризует колебание моста С–О–С глюकोпиранозного кольца. Полосу 1060 см^{-1} приписывают валентному колебанию С–О-связи в $\text{C}^3\text{H}-\text{OH}$ -группе. Полосы 1035 , 1015 и 1000 см^{-1} соотносят с валентными колебаниями С–О-связи в первичной спиртовой группе в различных конформациях.

Полоса $\sim 900\text{ см}^{-1}$ в спектре исходной целлюлозы характеризует асимметричное колебание кольца в противофазе [23] и колебание атома C^1 и четырех окружающих его атомов в спектрах β -гликозидных структур. При механической и химической модификации целлюлозы происходит усиление данной полосы, поэтому ее называют полосой аморфности, а отношение оптических плотностей D_{1430}/D_{900} – индексом кристалличности по О’Коннор [34].

В спектре целлюлозы в области $860\text{--}400\text{ см}^{-1}$ наблюдается широкое размытое поглощение, на фоне которого проявляется ряд нерезких полос поглощения, характеризующих различные колебания пиранозного кольца и деформационных колебаний гидроксильных групп. Как при дейтерировании, так и замещении гидроксильных групп целлюлозы в этой области наблюдается снижение фонового поглощения.

Около 800 см^{-1} проявляются колебания глюकोпиранозного кольца, связанные с СН и CH_2 маятниковыми колебаниями. В области полос $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$ проявляются внеплоскостные деформационные колебания гидроксильных групп с максимумом при $580\text{--}570\text{ см}^{-1}$.

1.2.3. ИК-спектр ксилана

В отличие от целлюлозы изучение гемицеллюлоз началось гораздо позже. Определенный интерес вызывают работы по исследованию ксилана – основного компонента гемицеллюлоз однолетних и многолетних растений.

Одной из первых довольно полных работ по ИК-спектроскопии ксилана стала работа Марчессолта и Лянга [38] в серии публикаций по ИК-спектроскопии кристаллических полисахаридов.

Структура ксилана различается природой и степенью разветвления главных ксилопиранозных цепей, которые несут цепи 4-О-метил-*D*-глюкуроновой кислоты и *L*-арабинозы [39]. В высших растениях обнаружены β -(1–4)-ксиланы, тогда как из морских водорослей выделены β -(1–3)-ксиланы. Ксиланы с β -(1–4) и β -(1–3)-связанными ксилозными звеньями основной цепи имеют значительные отличия в спектрах из-за различной конформации и содержания воды [40]. Спектры замещенных (1–4)-ксиланов зависят от степени замещения и положения заместителей. В случае арабиноксилана высокозамещенного α -*L*-арабинофуранозой в положении C³ интенсивность полосы гликозидной связи значительно понижается. Это происходит из-за стерического взаимодействия между боковыми звеньями арабинозы и основной цепью [41]. Подобно ксилоолигосахаридам, арабинофуранозные или глюкуроновые заместители в положении C² незначительно влияют на спектры ксиланов [42].

ИК-спектр 4-О-метил-*D*-глюкуроноксилана древесины осины, выделенного экстракцией диметилсульфоксидом из холоцеллюлозы, представлен на рисунке 4. Основные частоты полос поглощения приведены в таблице 3.

ИК-спектр ксилана очень похож на спектр целлюлозы, хотя некоторые авторы указывают на большую схожесть со спектрами α -глюканов [43]. Сравнение спектров ксилана и целлюлозы показывает, что основные различия наблюдаются из-за присутствия боковых звеньев 4-О-метилглюкуроновой кислоты и CH_2 -группы непосредственно в пиранозном кольце.

В отличие от спектра целлюлозы, в спектре ксилана область 3700–3100 см^{-1} разрешена гораздо хуже даже в ориентированных образцах. Основываясь на диффузности характера ИК-спектра в этой области, говорят о наличии в ксилане нескольких видов водородных связей. Так, гидроксильные группы, включенные во внутримолекулярную Н-связь, имеют характеристическую полосу поглощения в диапазоне 3570–3450 см^{-1} , в межмолекулярную – в области 3460–3100 см^{-1} . Свободная ОН-группа проявляется в интервале частот 3700–3500 см^{-1} .

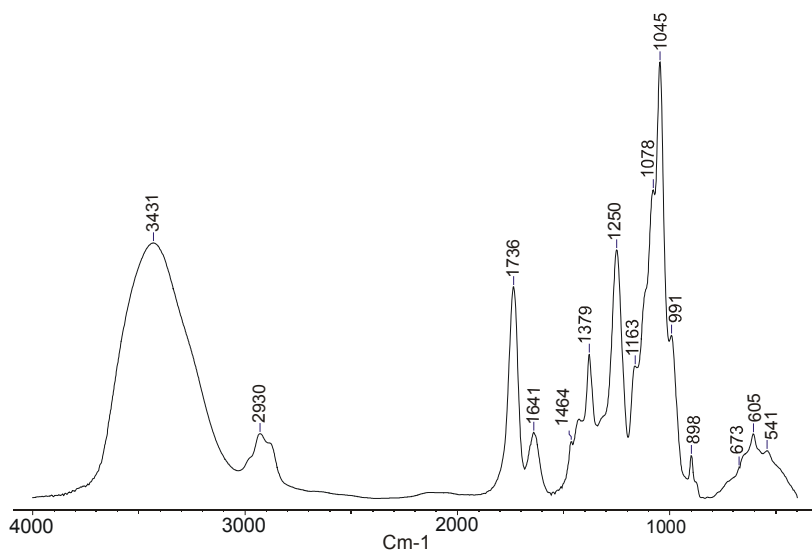


Рис. 4. ИК-спектр 4-О-метилглюкуроноксила древесины осины

Хотя вклад метоксильных групп в спектре ксилана практически не заметен, полностью метилированные производные ксилана дают оценочную информацию о положении метоксигрупп. Увеличение интенсивности полос $2835\text{ (v}_{\text{C-H}}^{\text{s}})$ и $1460\text{--}1450\text{ cm}^{-1}\text{ (}\delta_{\text{C-H}}^{\text{as}}\text{)}$ связано с поглощением OCH_3 -групп.

В области валентных колебаний С–Н-связей четко определены шесть полос. Относительная интенсивность и положение полос поглощения в этой области напоминает спектр целлюлозы. По аналогии полосы около 2975 , 2957 , 2914 и 2873 cm^{-1} наиболее вероятно соотносятся с валентными колебаниями С–Н-групп. Полоса около 2935 cm^{-1} соответственно характеризует асимметричное колебание CH_2 . Отдельная полоса $\sim 2853\text{ cm}^{-1}$ характеризует симметричное валентное колебание метиленовой группы. В область 2960 cm^{-1} вносит свой вклад полоса CH_3 в О-ацетилированном ксилане.

Таблица 3. Полосы ИК-спектра 4-О-метилглюкуроноксилана, выделенного из древесины осины

Положение полосы, см ⁻¹	Отнесение полос поглощения
3700–3100 (с.)	О–Н валентные колебания с максимумом при 3430 см ⁻¹ , вовлеченные в систему Н-связей
3000–2800 (ср.)	С–Н валентные колебания групп CH ₃ , CH ₂ и CH с максимумом при 2930 см ⁻¹
1740–1730 (ср.)	С=О валентные в сложных эфирах (в ацетильных группах)
1650–1630 (сл.)	Н–О–Н деформационные колебания кристаллизационной воды
1600 (ср.)	COO ⁻ асимметричные валентные
1465 (ср.)	CH ₂ ножничные симметричные деформационные
1425 (ср.)	CH ₂ симметричные деформационные; COO ⁻ симметричные валентные (мнее интенсивные, чем асимметричные)
1380 (ср.)	деформационные колебания концевых CH ₃ в ацильных группах
1365, 1350 (сл.)	О–Н деформационные в плоскости
1335 (сл.)	CH ₂ веерные деформационные
1275 (ср.)	С–Н деформационные
1250 (ср.)	О–Н деформационные в плоскости + С–О–С валентные между ацильными группами и углеводами
1215 (сл.)	О–Н деформационные в плоскости
1165 (ср.)	асимметричные валентные колебания моста С–О–С между ксилопиранозными единицами
1130 (ср.)	асимметричные валентные колебания ксилопиранозного кольца
1115 (ср.)	С–О валентные колебания вторичной гидроксильной группы (C ²)
1085 (с.)	С–О валентные колебания вторичной гидроксильной группы (C ³)
1045 (с.)	С–О валентные колебания
985 (ср.)	CH ₃ –С–О валентные колебания
897 (сл.)	C ¹ -колебания или колебания кольца (β-конфигурация)
770–650 (сл.)	О–Н внеплоскостные деформационные колебания
650–400 (сл.)	взаимодействия между звеньями ксилана

В области 1735 см^{-1} лежат полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ -связи в уруновых кислотах. Эту и ряд других полос (1380 , 1260 и 985 см^{-1}) используют при количественных расчетах содержания ацильных групп в гемицеллюлозах [44]. При образовании соли эта полоса сдвигается до 1600 см^{-1} (валентные ассиметричные колебания COO^-). Вторая полоса, характеризующая ионизированную и неионизированную карбоксильную группу, четко проявляется около 1425 см^{-1} . Эта полоса характеризует симметричное валентное колебание карбоксилат-иона и $\text{C}-\text{O}$ валентное колебание карбоксильной группы во втором случае.

Область $1650\text{--}1630\text{ см}^{-1}$, как и в случае с целлюлозой, характеризуется поглощением адсорбируемой воды.

Деформационные симметричные колебания CH_2 проявляются около 1465 см^{-1} . В этой же области лежат полосы ассиметричных колебаний CH_3 -групп, но их вклад очень мал (одна метильная на 10 метиленовых групп). Параллельная полоса около 1390 см^{-1} была отнесена к деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ вдоль цепи. Поглощение при 1380 см^{-1} связано с деформационными колебаниями концевых CH_3 в ацильных группах. Полоса 1335 см^{-1} , скрытая в спектре целлюлозы перекрывающимися полосами деформационных колебаний $\text{C}-\text{H}$ и $\text{O}-\text{H}$, характеризует всеерные колебания CH_2 -групп.

Деформационные колебания OH -групп в плоскости проявляются при частотах 1440 , 1365 , 1350 и 1245 см^{-1} . По поглощению в области валентных колебаний OH -групп и $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ была изучена сорбция воды 4-О-метилглюкуронооксианом [45]. Было показано, что адсорбированная вода влияет на ориентацию молекул и, следовательно, на степень упорядоченности.

Наличие сложноэфирной связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ между ацильными группами и углеводами проявляется при 1260 см^{-1} ($\nu^{\text{as}}_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$).

Полоса 1160 см^{-1} , как и в спектре целлюлозы, отнесена к ассиметричному валентному колебанию моста $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ между ксилонпираниозными единицами. В спектрах ряда модифицированных ксиланов не происходит заметных изменений в этой полосе, поэтому ее используют в качестве внутреннего стандарта.

Полоса 1130 см^{-1} характеризует валентное колебание кольца, но в отличие от спектра целлюлозы она смещена в сторону больших волновых чисел.

Полоса 1115 см^{-1} характеризует валентные колебания С-О-связи вторичной спиртовой группы $\text{C}^2\text{H}-\text{OH}$. Полосу 1085 см^{-1} приписывают валентному колебанию С-О-связи в $\text{C}^3\text{H}-\text{OH}$ -группе.

Полоса при 990 см^{-1} относится также к содержанию ацильных групп в образце (валентные колебания $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}$).

Полоса $\sim 900\text{ см}^{-1}$ в спектре ксилана имеет гораздо большую интенсивность по сравнению с аналогичной в спектре целлюлозы. Эта полоса характеризует конфигурацию у первого углеродного атома пиранозного кольца (β -конфигурация – при $891\pm 7\text{ см}^{-1}$, α -конфигурация – при $844\pm 8\text{ см}^{-1}$). В спектре целлюлозы интенсивность этой полосы [46] инверсно соотносится со степенью кристалличности. В случае ксилана эта полоса менее интенсивна в высушенных образцах и более интенсивна в случае гидрата.

Внеплоскостные деформационные колебания гидроксильных групп лежат между $770\text{--}650\text{ см}^{-1}$.

1.2.4. Спектр модифицированной древесины и ее компонентов

Модифицированная древесина и ее компоненты получают в основном в результате замещения различных гидроксильных групп. Поэтому основные изменения в спектре происходят с полосами, связанными именно с ОН-группами, появляется ряд новых полос, характеристичных для новых функциональных групп (табл. 4).

Таблица 4. Характеристичные полосы в ИК-спектрах некоторых модифицированных лигноуглеводных материалов

Функциональные группы	Положение полосы, см^{-1}	Отнесение полос поглощения
Аллил	1645 (ср.)	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
	1420 (ср.)	$\delta_{\text{C}-\text{H}}$ метиленовые плоскостные
	1295 (ср.)	$\delta_{\text{C}-\text{H}}$ метиленовые плоскостные
	990 (с.)	$\delta_{\text{C}-\text{H}}$ метиленовые внеплоскостные
	915 (с.)	$\delta_{\text{C}-\text{H}}$ метиленовые внеплоскостные
Бензил	3090, 3060, 3030 (ср.)	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$ в ароматическом кольце
	737, 697 (с.)	$\delta_{\text{C}-\text{H}}$ внеплоскостные в ароматическом кольце
Бензоаты	3090, 3060, 3030 (ср.)	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$ в ароматическом кольце
	1730 (с.)	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
	710, 690 (с.)	$\delta_{\text{C}-\text{H}}$ внеплоскостные в ароматическом кольце

Продолжение таблицы 4

Функциональные группы	Положение полосы, см ⁻¹	Отнесение полос поглощения
Гидроксиэтил-	3450 (с.)	$\nu_{\text{O-H}}$
	1045 (с.)	$\nu_{\text{C-O}}$ в первичных спиртах
Карбокси-	1750 (с.)	$\nu_{\text{C=O}}$
Na-Карбокси-	1620 (ср.)	ν_{as} карбоксилат-иона
метил-	1425 (ср.)	ν_{s} карбоксилат-иона (с меньшей интенсивностью)
Н-Карбокси-	1740 (с.)	$\nu_{\text{C=O}}$
метил-		
Ксантогенаты	1420 (с.)	δ_{as} CH ₃ -группы в метилксантогенатах
	1380 (ср.)	$\nu_{\text{C=S}}$
	1320 (с.)	δ_{s} CH ₃ -группы в метилксантогенатах
Нитраты	1660 (с.)	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ в алифатических нитратах
	1280 (с.)	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$; используют для определения степени замещения
	850 (с.)	$\nu_{\text{N-O}}$ одинарная связь; пригодна в присутствии других сложных эфиров
Нитрил-	2250 (с.)	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ в алифатических нитрилпроизводных
Нитро-	1520 (с.)	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ в нитробензолах
	1350 (с.)	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ при бензольном кольце
Сложные эфиры	1760–1730 (с.)	$\nu_{\text{C=O}}$
	1380 (ср.)	$\delta_{\text{C-H}}$ CH ₃ -группы в ацетиле
	1280–1050 (с.)	$\nu_{\text{C-O-C}}$; обычно две полосы
Сульфо-	1370 (с.)	ν_{as} SO ₂ -группы в O–SO ₂ –R
	1180 (с.)	ν_{s} SO ₂ -группы
Фосфаты	1280 (ср.)	$\nu_{\text{P=O}}$ неассоциированные
	1200 (ср.)	$\nu_{\text{P=O}}$; ассоциированные

1.3. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ РАЗРЕШЕНИЯ СПЕКТРОВ

Обычные ИК-спектрометры регистрируют поглощение в диапазоне около 4000 см^{-1} . Если предположить, что все полосы поглощения в спектре имеют ширину на полувысоте, равную 10 см^{-1} , то в спектре можно было бы выделить более 150 полос без потери важной информации. ИК-спектры органических веществ состоят из всего лишь 15–30 полос поглощения, так что проблемы с перекрыванием полос вроде бы не должны возникать. Однако в реальности очень ограниченное количество различных элементов и атомных масс в органических молекулах, а также групповых частот (квазинезависимоколеблющихся субструктур в больших молекулах) образуют полосы в отдельных четко ограниченных областях. Поэтому существует немного спектров, не содержащих перекрывающихся полос. Такое перекрывание приводит к значительному уменьшению информации, содержащейся в спектре.

Для разделения такого комплекса на компоненты и улучшения разрешения полос в спектре поглощения разработано несколько методов – метод численного дифференцирования (спектроскопия производных), Фурье-деконволюция и подбор спектрального профиля (анализ кривой). Первые два метода базируются на изменении преобразования Фурье-интерферограммы, путем умножения, деления ее на коэффициенты или возведения в степень ее составляющих. Анализ кривой основан на ее подгонке методом наименьших квадратов.

1.3.1. Спектроскопия производных

Спектроскопия производных является полезным методом для выявления перекрывающихся полос путем акцентуации (т.е. увеличения разрешения) спектрального профиля [47].

Первая производная спектров, как и все производные нечетного порядка очень трудно интерпретировать и поэтому они редко используются в ИК-спектроскопии. Вторая производная спектров показывает четкие минимумы для каждого плеча, присутствующего в исходном спектре (в случае первой производной отдельные полосы спектра проявляются в виде перегибов). Четвертая производная может быть даже более полезной для получения информации из контуров полос, но в случае производных высоких порядков возрастает уровень

шума, поэтому этот метод пригоден только для спектров с высоким отношением сигнал/шум.

Один из способов вычисления производной спектра заключается в расчете преобразования Фурье записанного спектра (чаще в виде спектра поглощения) и умножении Фурье-составляющей на функцию x^N . Результатом обратного Фурье-преобразования является производная N-го порядка. При увеличении N увеличивается вклад высокочастотной информации в спектре. Широкие спектральные полосы несут мало высокочастотной информации, так что уровень шума возрастает и отношение сигнал/шум становится низким. Поэтому редко рассчитываются производные выше второго порядка для решеточных и выше четвертого для ИК-Фурье-спектров. На рисунке 5 приведены полоса поглощения и ее 1, 2 и 4 производные.

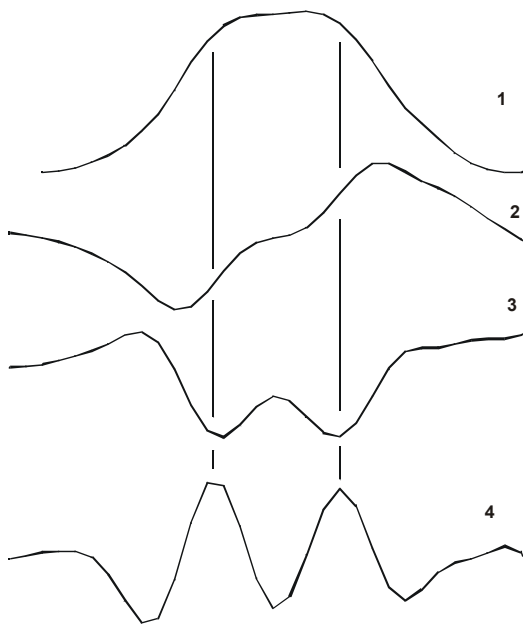


Рис. 5. Полоса поглощения (1) и ее первая (2), вторая (3) и четвертая (4) производные

1.3.2. Фурье-деконволюция

Очень эффективным методом определения наложившихся друг на друга полос, который, однако, ограничивается ИК-Фурье-спектроскопией, является «Фурье-деконволюция» спектра [48]. Цель этой операции заключается в увеличении разрешения спектра или уменьшении ширины всех линий, включенных в изучаемую спектральную область. Это способствует разделению спектрального диапазона, содержащего перекрывающиеся широкие линии на более узкие. Метод пригоден только для тех линий, ширина которых больше разрешения прибора.

Ширина полос в ИК-спектрах веществ в конденсированном состоянии может быть объяснена сверткой (конволюцией) реальной формы полосы с уширяющей функцией. Тогда, удалив последнюю, можно получить более узкие пики. Физическая основа этого метода базируется на том, что спектры свободных (т.е. газообразных) молекул состоят из значительно более узких полос; уширение полос при переходе к конденсированному состоянию обусловлено межмолекулярным взаимодействием соседних молекул. Такие уширения следуют Лоренцевскому распределению по всей системе, и поэтому деконволюцию можно проводить также посредством Лоренцевской функции:

$$A(\tilde{\nu}) = A_{peak} \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}, \quad (3)$$

где $A(\tilde{\nu})$ – поглощение при волновом числе $\tilde{\nu}$, A_{peak} – поглощение при $\tilde{\nu}_0$, максимуме полосы, γ – полуширина на полувывсоте.

Преобразование Фурье этой полосы определяется так:

$$y(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\tilde{\nu}) \exp(+2\pi i \tilde{\nu} x) d\tilde{\nu} = 0,5\gamma A_{peak} \exp(-2\pi i \tilde{\nu}_0 x) \exp(-\gamma x). \quad (4)$$

Первая часть этой функции представляет собой синусоиду, амплитуда которой равна $0,5\gamma A_{peak}$. Вторая часть является экспоненциальным спадом; чем шире пик (т.е. больше γ), тем сильнее

влияет эта функция. Если $y(x)$ разделить на $\exp(-\gamma x)$ или умножить на $\exp(+\gamma x)$, спад исчезнет. Таким образом, после расчета обратного преобразования Фурье результатом будет очень узкая линия (уменьшение ширины на полувысоте $\sim 1/3$, как было показано Кауппиненом с сотр. [49]).

Однако на практике, достижению полной деконволюции препятствуют 2 фактора. Во-первых шум. Когда γx велико, результатом умножения $y(x)$ на $\exp(+\gamma x)$ является сильное увеличение шума, что значительно ухудшает отношение сигнал/шум в спектре деконволюции. Во-вторых, даже при отсутствии шумов в спектре обратное преобразование покажет «боковые доли» (side-lobes) из-за ошибки округления (т.е. в спектре появятся дополнительные максимумы по краям пиков).

Чтобы компенсировать эти недостатки, применяют следующие методы. Во-первых, лучше проводить не полную, а «частичную» деконволюцию умножением на функцию $\exp(\gamma' x)$, где γ' меньше γ . Таким способом удаляются «боковые доли», и отношение сигнал/шум улучшается по сравнению со спектром полной деконволюции. Вторым параметром, который можно откорректировать, является максимальное значение x . Выше определенного значения x , скажем X_{\max} , шум сильнее сигнала в матрице области Фурье. Таким образом, если «занулить» все величины выше X_{\max} , сигнал не изменится, а шум будет минимизирован.

Для обработки нужно выбирать спектральный диапазон с сигналами, сравнимыми по ширине. Широкие линии не будут деконволюироваться, если в той же области присутствуют резкие пики.

Интенсивность спектра деконволюции обычно выше, чем исходного. Одинаковыми остаются только относительные интенсивности. При корректном применении деконволюция может быть намного информативнее, чем спектроскопия производных. На рисунке 6 приведена серия деконволюций спектра ацетиловой холоцеллюлозы в области $3100\text{--}2800\text{ см}^{-1}$.

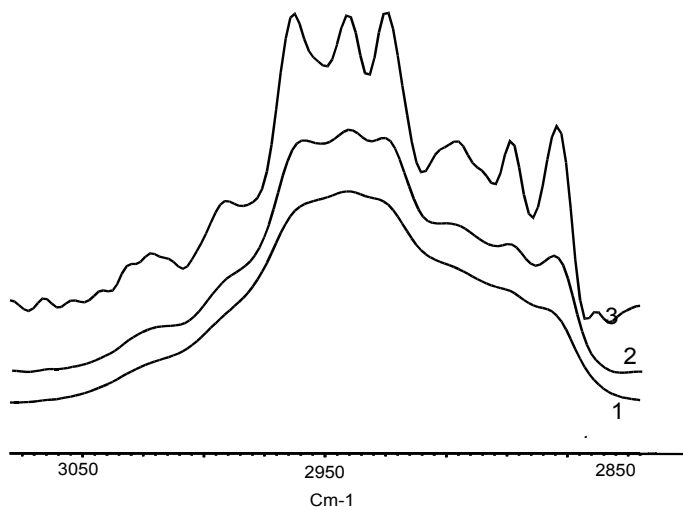


Рис. 6. Деконволюции спектра ацетилированной холоцеллюлозы в области 3100–2800 cm^{-1} . Исходный спектр (1), деконволюции спектра с фактором деконволюции 200 (2) и 5000 (3)

1.3.3. Подбор кривой

Альтернативным методом определения количества полос в мультиплете вместе с частотами пиков, поглощением и полушириной, является подбор наблюдаемого профиля методом наименьших квадратов путем суммирования предварительно подобранного количества полос, A_{peak} , $\tilde{\nu}_0$ и γ которых может варьироваться.

При анализе полосы (или деконволюции) спектральные полосы необходимо приблизить к форме полосы значимой математической функции. Для этой цели был предложен ряд функций, воспроизводящий форму полосы, но наиболее часто используются функции Лоренца и Гаусса [50]. Различие между Гауссовской и Лоренцевской кривыми заключается в более крутом наклоне крыльев в первом случае (рис. 7). Оба профиля симметричны, чего не наблюдается в реальном спектре. Поэтому в уравнения вводятся дополнительные коэффициенты. Для описания профиля каждой полосы с помощью простых форм Лоренца и Гаусса необходимы три параметра.

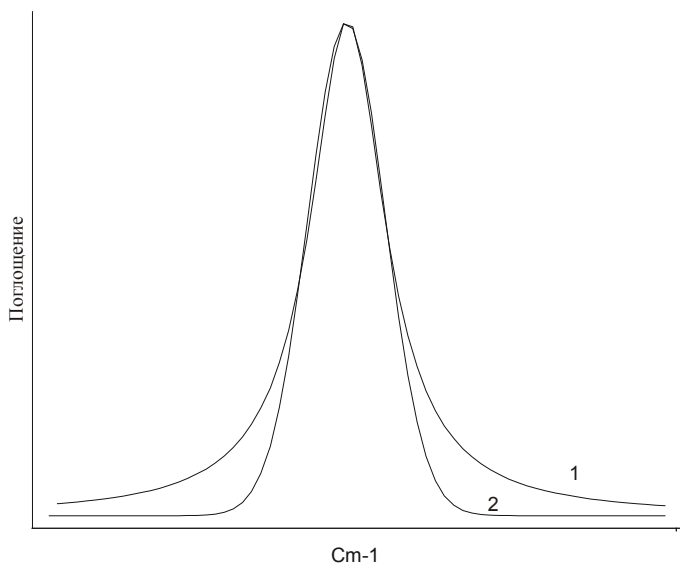


Рис. 7. Лоренцева (1) и Гауссова (2) формы полосы

Уравнение Лоренцевской полосы поглощения:

$$A(\tilde{\nu}) = A_{peak} \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}, \quad (5)$$

где $A(\tilde{\nu})$ – поглощение при волновом числе $\tilde{\nu}$, A_{peak} – поглощение при $\tilde{\nu}_0$, максимуме полосы, γ – полуширина на полувывсоте.

Уравнение Гауссовской полосы

$$A(\tilde{\nu}) = A_{peak} \exp(-\ln 2 [(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) / \gamma]^2). \quad (6)$$

Для подгонки кривой используется компьютерная программа, которая оптимизирует параметры «искусственных» полос при фиксированном положении их максимумов до тех пор, пока среднеквадратичное отклонение «подобранной» и реальной кривых не

будет минимальным в каждой точке. Полученная спектральная модель представляет собой набор N элементарных полос, каждая из которых характеризуется четырьмя параметрами: положением максимума, интенсивностью, шириной и долей Лоренцева контура (формой полосы). Суперпозицией N элементарных полос является спектральная функция, которая аппроксимирует экспериментальную кривую. На рисунке 8 приведен пример использования этого метода.

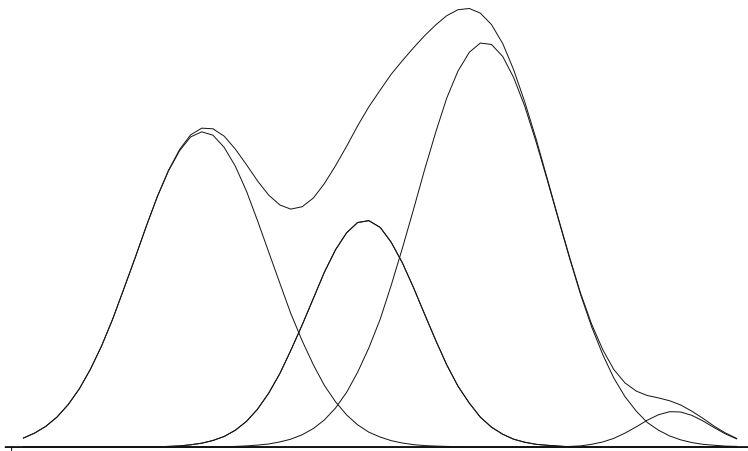
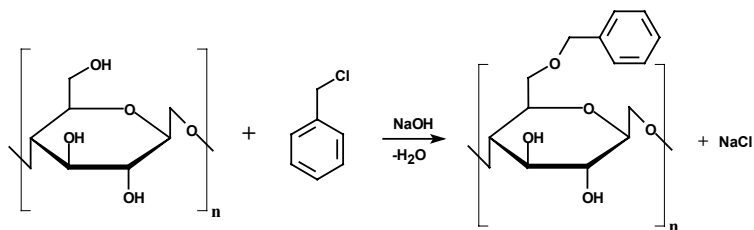


Рис. 8. Пример разложения сложного спектрального профиля на составляющие полосы

1.4. АНАЛИЗ БЕНЗИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

1.4.1. Отнесение полос ИК-спектра бензилированной целлюлозы

Бензилирование целлюлозы впервые проведено в 1920 г. М. Гомбергом и Ч. Бухлером [51]. Получение бензиловых эфиров целлюлозы основано на взаимодействии щелочной целлюлозы с хлористым бензолом:



Бензилирование целлюлозы способствует появлению у продуктов реакции термопластичных свойств, благодаря уменьшению связывания гидроксильных групп и уменьшению температуры плавления относительно температуры начала термической деструкции.

Введение в целлюлозу бензильных групп приводит к появлению в спектре новых полос поглощения, характеризующих колебания бензольного кольца, метиленовой группы, а также простой эфирной связи (рис. 9).

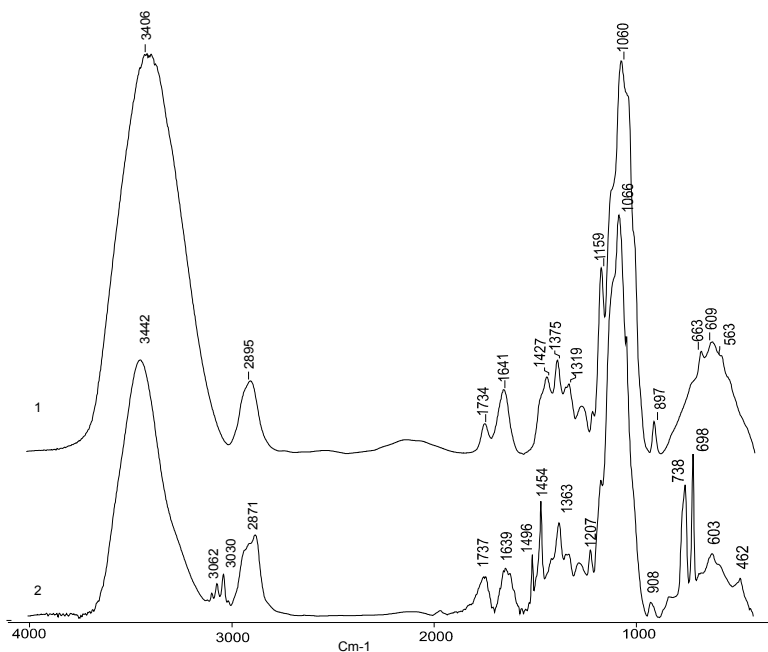


Рис. 9. ИК-спектры исходной (1) и бензилированной [52] (2) целлюлозы Кюршнера-Хоффера [53]

Наличие большого числа широких сильно перекрывающихся полос в спектрах вызывает необходимость применения методов разделения спектрального профиля на индивидуальные полосы. Их спектральные характеристики используются для построения спектральных моделей образцов исходной и бензилированной целлюлозы.

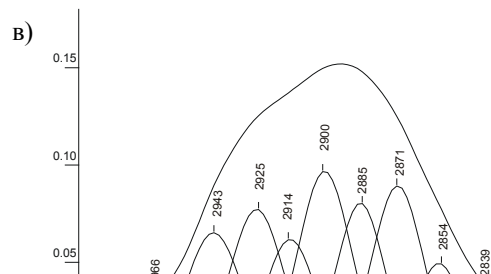
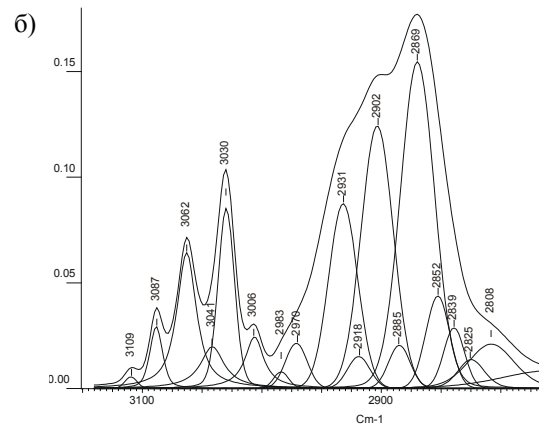
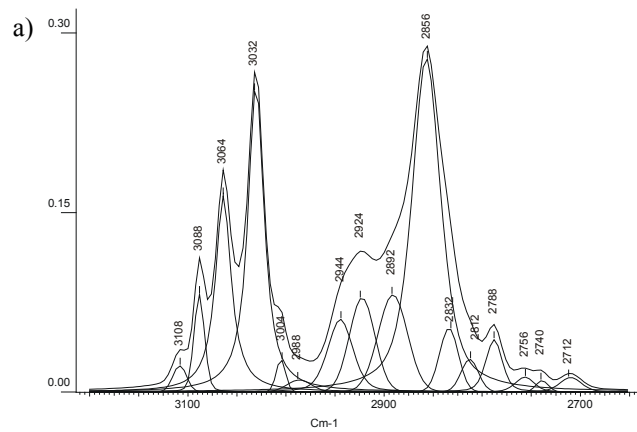
Соотнесение полос поглощения бензильной группы проводится путем сравнения спектральных моделей бензилированной целлюлозы и дибензилового эфира, который является идеальным модельным соединением для данного случая.

В области $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ спектра бензилированной целлюлозы наблюдается сдвиг максимума полосы валентных колебаний гидроксильных групп в область больших волновых чисел. Также заметно изменение формы этой полосы за счет уменьшения содержания гидроксильных групп, вовлеченных в межмолекулярные водородные связи.

На рисунке 10 показана область $3200\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ спектра дибензилового эфира (а) и бензилированной (б) и немодифицированной (в) целлюлозы Кюршнера–Хоффера и полосы их спектральных моделей. Полосы поглощения в области $3200\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ характеризуют валентные колебания С–Н-ароматических связей. По терминологии Вилсона [54, Приложение], полосы 3108 , 3088 , 3064 , 3030 и 3005 см^{-1} характеризуют ν_{20a} , ν_{20b} , ν_2 , ν_{13} и ν_{7b} колебания ароматического кольца.

Полосы поглощения С–Н-связей метиленовых групп лежат в области $3000\text{--}2700\text{ см}^{-1}$. Соотнесения в этой области довольно противоречивы, но установлено [22], что наиболее интенсивная полоса около 2860 см^{-1} соответствует симметричному, а полоса около 2945 см^{-1} асимметричному валентному колебаниям CH_2 -группы.

В спектрах целлюлозы I в области $3000\text{--}2750\text{ см}^{-1}$ выявлены 10 полос. В спектрах бензилированных целлюлоз в этой области лежат 11 полос, положение которых совпадает с положением полос в спектре целлюлозы II [30]. При введении бензильных групп в структуру целлюлозы значительно возрастает интенсивность полос 2931 , 2902 и 2869 см^{-1} , характеризующих колебания CH_2 в бензильной группе, тогда как интенсивность остальных полос остается невысокой.



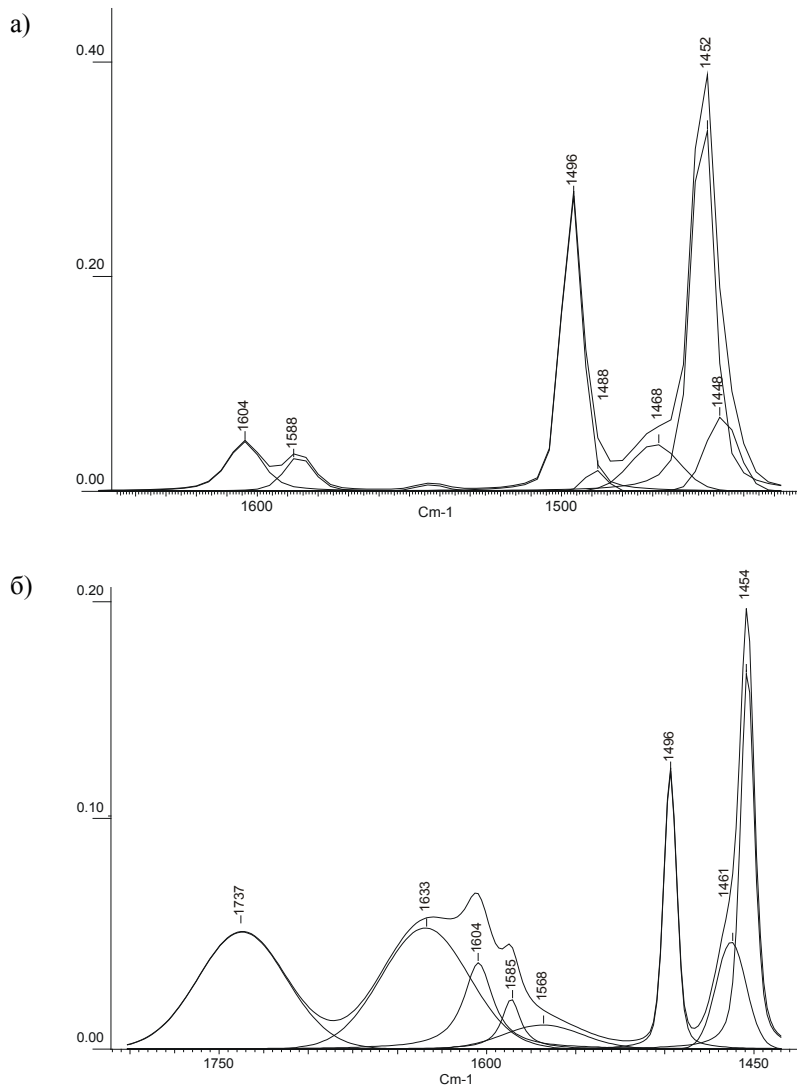
В области $1650\text{--}1420\text{ см}^{-1}$ ИК-спектра дибензилового эфира (рис. 11) проявляются валентные колебания ароматического кольца: 1604 , 1586 , 1496 и 1453 см^{-1} (колебания ν_{8a} , ν_{8b} , ν_{19a} и ν_{19b} соответственно [54]). Около 1470 и 1450 см^{-1} наблюдаются полосы деформационных колебаний CH_2 -групп. В спектре «чистой» целлюлозы в этой области поглощают C=O -связи альдегидных и карбоксильных групп в сильно окисленных образцах ($\sim 1730\text{ см}^{-1}$) и молекулы адсорбированной воды (1640 см^{-1}) (рис. 9). В спектре бензилированной целлюлозы присутствуют все перечисленные полосы.

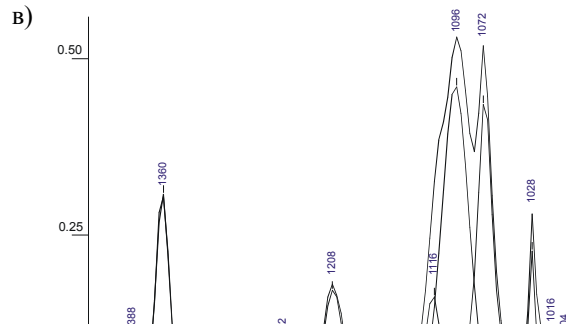
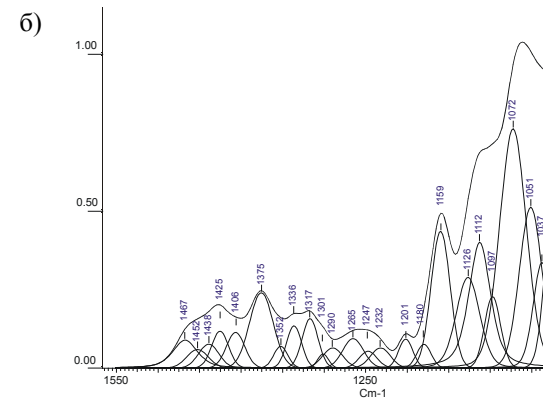
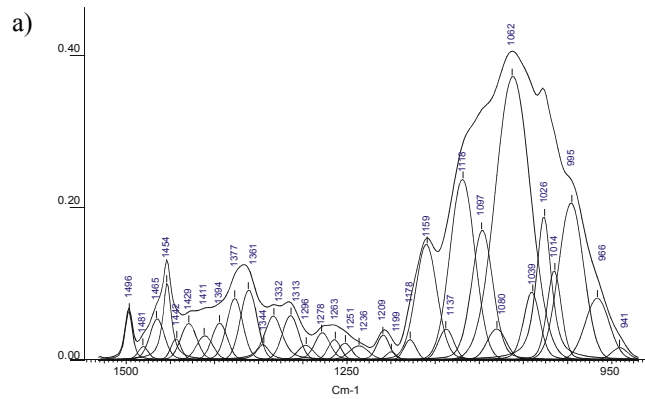
Наибольшие изменения в спектрах бензилированных целлюлоз наблюдаются в области $1500\text{--}900\text{ см}^{-1}$ (рис. 12).

Эта область характеризует различные колебания ароматического кольца в бензилированных образцах, колебания C-H - и O-H -связей, колебания гликозидной связи и глюкопиранозного кольца целлюлозы.

Сравнительный анализ спектров свидетельствует о том, что бензильной группе соответствуют следующие полосы: валентные колебания бензольного кольца 1496 (ν_{19a}), 1454 (ν_{19b}), 1468 см^{-1} (CH_2 -ножничные колебания – совпадают с колебаниями CH_2 -группы в целлюлозе), 1361 см^{-1} (CH_2 веерные колебания в бензильной группе), 1312 см^{-1} (ν_{14} – так называемое колебание Кекуле), 1209 см^{-1} валентные колебания связи фенил- CH_2 , 1177 , 1158 , 1044 и 1027 см^{-1} соответствующие $9a$, $9b$, $18b$, и $18a$ – деформационным колебаниям C-H -связей бензольного кольца в плоскости, а также полосы, характеризующие колебания простой эфирной связи 1093 см^{-1} – $\nu(\text{C-O})$, 1117 см^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

Спектры бензилированных образцов имеют характеристичные полосы в области $930\text{--}450\text{ см}^{-1}$, которые обусловлены различными деформационными колебаниями бензольного кольца (рис. 13). Полосы 467 , 606 и 487 см^{-1} характеризуют плоскостные (δ_{6a} , δ_{6b}) и внеплоскостные (γ_{16b}) колебания кольца в монозамещенных ароматических производных. Внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-H}$ -связи около 737 см^{-1} (γ_{CH11}) и внеплоскостные колебания ароматического кольца при 697 см^{-1} (γ_{Ph4}) образуют пару интенсивных полос, характеризующих производные монозамещенного бензольного кольца. Слабая полоса 844 см^{-1} характеризует внеплоскостное деформационное колебание C-H -связей бензольного кольца (γ_{CH10a}). В области $815\text{--}810\text{ см}^{-1}$ наблюдается очень слабая полоса маятничного колебания метиленовой группы. В области $925\text{--}900\text{ см}^{-1}$ проявляются внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-H}$ -связей (γ_{CH17b}). В этой же области наблюдается очень слабая полоса симметричных валентных колебаний простой эфирной связи.





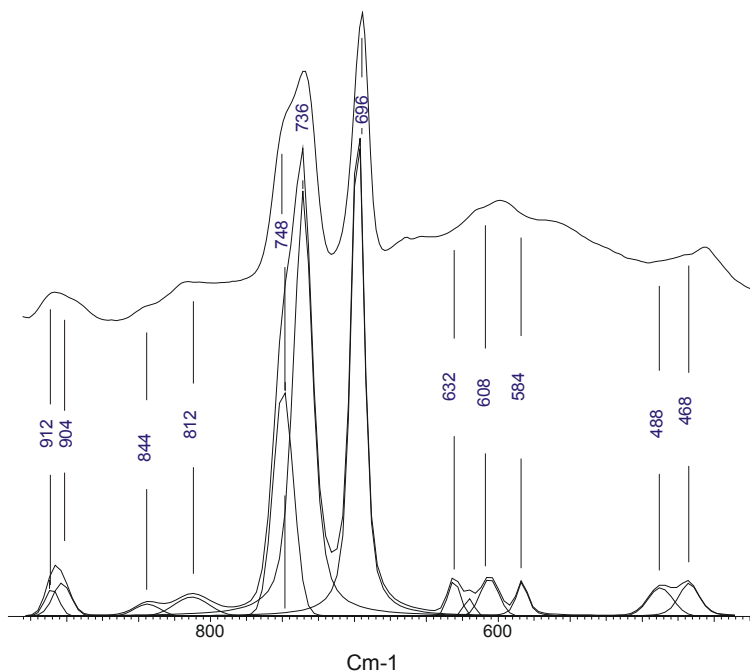


Рис. 13. Область 925–400 cm^{-1} спектров бензилированной целлюлозы и дибензилового эфира

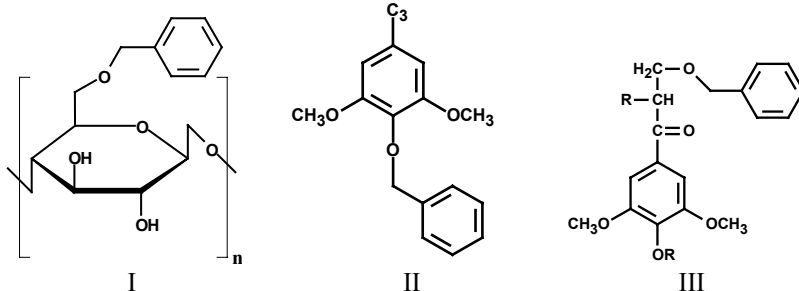
В спектре целлюлозы в области 900–400 cm^{-1} проявляются различные колебания пиранозного кольца. Полоса $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ в спектре исходной целлюлозы характеризует асимметричное колебание кольца в противофазе [23] и колебание атома C^1 и четырех окружающих его атомов в спектрах β -гликозидных структур. В области 700–500 cm^{-1} проявляются деформационные колебания гидроксильных групп, около 800 cm^{-1} – колебания глюкопиранозного кольца, связанные с CH и CH_2 маятниковыми колебаниями. В спектрах бензилированной целлюлозы (рис. 13) наблюдается понижение интенсивностей полос в области 650–500 cm^{-1} и наложение полос поглощения бензильной группы.

Приведенные в этом разделе соотношения полос поглощения бензильной группы в бензилированной целлюлозе в целом совпадают с поглощением в бензилированных лигнине и древесине. Присутствующие в спектре лигнина полосы поглощения ароматических колец в

большинстве случаев накладываются на поглощение бензильной группы. Исключение составляют колебания, характерные для монозамещенных ароматических колец, которые не содержатся в структуре лигнина.

1.4.2. Соотнесение характеристических полос поглощения бензильных групп, связанных с алифатическими и фенольными остатками в бензилированной древесине

При бензилировании древесины наряду с ОН-группами целлюлозы и гемицеллюлоз в реакцию вступают алифатические и фенольные гидроксильные группы лигнина. Таким образом, в структуре бензилированной древесины содержится три типа бензилированных производных:



Свойства бензильных групп, связанных с целлюлозой и алифатическими гидроксильными группами лигнина (структуры I и III), сходны между собой. Ароматическое кольцо сирингильной группы в структуре II оказывает значительное воздействие на спектральные характеристики бензильной группы. Отсюда следует ожидать изменений в положении полос поглощения бензильной группы в спектрах бензилированных целлюлозы, лигнина и древесины в целом. Типичный ИК-спектр бензилированной древесины приведен на рисунке 14.

В зависимости от содержания бензильных групп в образце наблюдается уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний гидроксильных групп $\sim 3400\text{ см}^{-1}$ и сдвиг ее максимума в область больших волновых чисел. В области $3150\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ появляется характерный триплет $3090, 3060$ и 3030 см^{-1} валентных колебаний $\text{C}_{\text{Ph}}\text{--H}$ -связей.

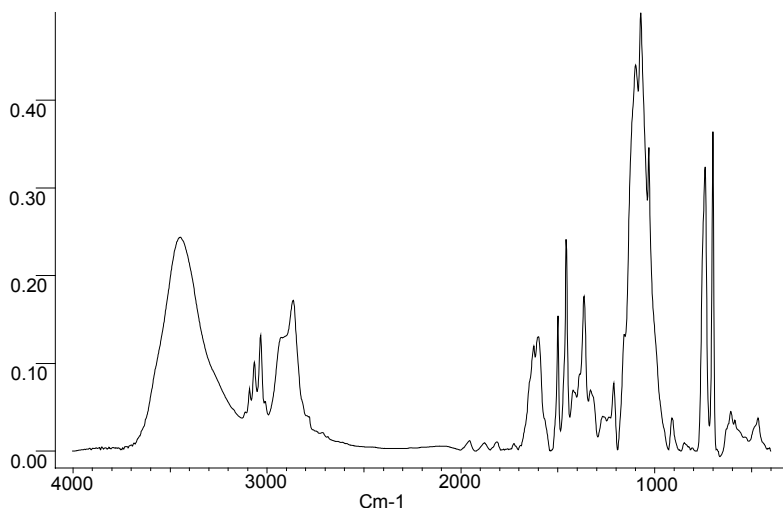


Рис. 14. ИК-спектр бензилированной древесины с содержанием бензильных групп 40%

Валентные колебания С–С-связей ароматического кольца проявляются около 1598, 1496 и 1460 см^{-1} . Внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}_{\text{Ph}}\text{--H}$ -связи – около 737 см^{-1} , и внеплоскостные колебания ароматического кольца при 697 см^{-1} образуют пару интенсивных полос, характеризующих производные монозамещенного бензольного кольца. Перераспределение интенсивностей наблюдается в области 1200–900 см^{-1} за счет образования простой эфирной связи.

Наиболее характеристичной в спектрах бензилированных производных древесины и ее основных компонентов является область 1500–1200 см^{-1} (рис. 15).

Спектры бензилированных древесины и лигнина сходны между собой, отличие заключается лишь в перераспределении интенсивностей в области 1260–1220 см^{-1} . В спектре бензилированной целлюлозы отсутствует плечо в области 1230 см^{-1} , а также максимумы 1420 и 1362 см^{-1} .

Для монозамещенных ароматических соединений наиболее чувствительным к заместителю колебанием является $\text{C}_{\text{Ph}}\text{--X}$ -валентное колебание, проявляющееся в области $1175 \pm 115 \text{ см}^{-1}$. Валентное Ph--C -колебание в алкилбензолах наблюдается около 1210 см^{-1} . Введение электроотрицательного заместителя в алкильный радикал сдвигает эту

полосу в область больших волновых чисел. В таблице 5 приведены волновые числа этой полосы в различных бензилоксисоединениях. Как видно из приведенных данных, смещение полосы $C_{Ph}-X$ -валентного колебания при переходе от бензилоксиалкильных к бензилоксиарильным группировкам достигает 30 см^{-1} , что позволяет проводить их идентификацию.

Точное положение полос поглощения бензильной группы устанавливается по вторым производным спектров бензилированных и исходных образцов древесины и ее основных компонентов (рис. 16).

Помимо появления сильной полосы в области 1450 см^{-1} , во всех вторых производных бензилированных образцов присутствует ярко выраженный минимум в области 1360 см^{-1} , характеризующий веерные колебания метиленовой группы, и отсутствует минимум около 1380 см^{-1} , наблюдаемый в производных немодифицированных образцов, характеризующий внеплоскостные деформационные колебания ОН-групп. У производных спектров бензилированных целлюлозы и древесины наблюдаются минимумы около 1310 см^{-1} , отсутствующие в производных спектров немодифицированных образцов и присутствующее в производных исходного и бензилированного лигнинов, что позволяет соотнести их с валентными колебаниями бензольного кольца. В области 1208 см^{-1} вторых производных бензилированных образцов наблюдается минимум, характеризующий фенильное валентное колебание в алкилбензолах.

Таблица 5. Положение полосы $C_{Ph}-X$ -валентного колебания в ИК-спектрах соединений, содержащих бензилокси-группу

Соединение	$\nu(C_{Ph}-X), \text{ см}^{-1}$
2-бензилоксипропиламин	1205
1,2-бисбензилоксиэтан	1206
3-бензилокси-1,2-пропандиол	1209
3-бензилоксиаланин	1212
3,4-бисбензилоксибензиловый спирт	1228
<i>m</i> -бензилоксибензальдегид	1240
<i>m</i> -бензилоксибензойная кислота	1240

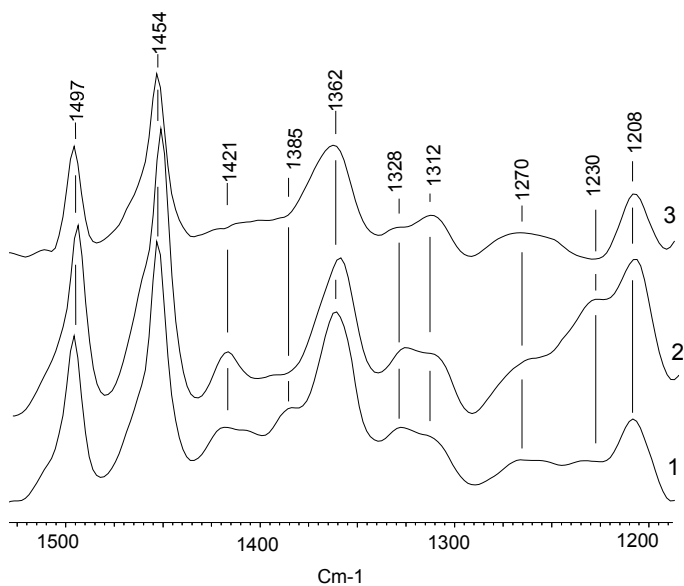


Рис. 15. Сравнение области 1500–1200 cm^{-1} спектров бензилированных древесины (1), лигнина (2) и целлюлозы (3)

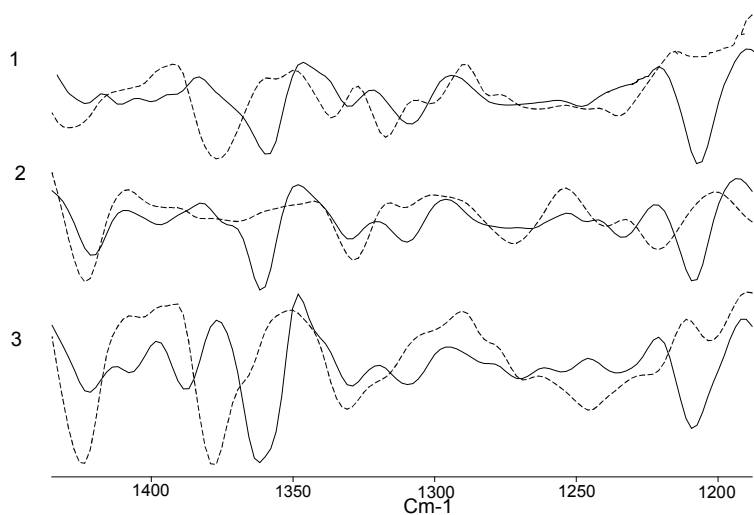


Рис. 16. Вторые производные спектров бензилированных и исходных (пунктир) целлюлозы (1), лигнина (2) и древесины (3)

Кроме того, в случае бензилированных лигнина и древесины наблюдаются минимумы 1230 см^{-1} . Отсутствие их в производных немодифицированных лигнина и древесины, а также в производных исходной и бензилированной целлюлозы позволяет отнести эту полосу к фенольным валентным колебаниям в структуре бензил-О-арил (II), наблюдаемую в бензилированном лигнине.

Данные вторых производных по количеству полос поглощения и их положению в изучаемой области были использованы для построения спектральных моделей бензилированных образцов. Базовая линия проводилась через минимумы 1180 и 1295 см^{-1} . На рисунке 17 приведены ИК-спектры бензилированных древесины, целлюлозы и лигнина и полосы их спектральных моделей в области $1280\text{--}1200\text{ см}^{-1}$.

В спектре бензилированной целлюлозы в этой области имеется три полосы: 1277 см^{-1} – С–Н-деформационные колебания, $\sim 1250\text{ см}^{-1}$ – вероятно деформационные О–Н в плоскости. В спектрах бензилированных лигнина и древесины появляется еще одна полоса – 1232 см^{-1} , характеризующая валентное колебание связи фенил– CH_2 в структуре II. Более высокая интенсивность этой полосы в спектре бензилированного лигнина свидетельствует о большей доле структур II типа по сравнению с бензилированной древесиной.

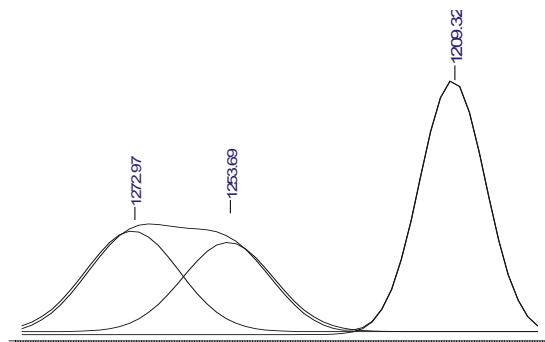
1.4.3. Количественное определение бензильных групп в бензилированной древесине и ее компонентах

1.4.3.1. Определение общего содержания бензильных групп в бензилированных лигноуглеводных материалах

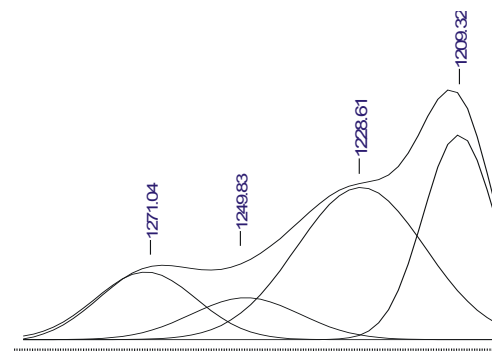
Глубину протекания процесса бензилирования по инфракрасным спектрам бензилированных образцов оценивают по корреляции отношения интенсивностей полос поглощения и привесом полученных продуктов: $A_{3468\text{ см}^{-1}} (\nu \text{ O–H}) : A_{2877\text{ см}^{-1}} (\nu_s \text{ CH}_2)$ и $A_{736\text{ см}^{-1}} (\delta \text{ Ph–H – внеплоскостные в бензильной группе)} - A_{2877\text{ см}^{-1}}$. Интенсивности полос находят, применяя метод базовой линии. Базовые линии проводят через минимумы поглощения при 3800 и 2700 см^{-1} для области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ и через 800 и 650 см^{-1} для области $800\text{--}650\text{ см}^{-1}$. Зависимость приведена на рисунке 18.

Количественное определение содержания бензильных групп в бензилированных лигноуглеводных материалах можно также проводить по интенсивности или площади «чистой» полосы $\sim 737\text{ см}^{-1}$.

1



2



3

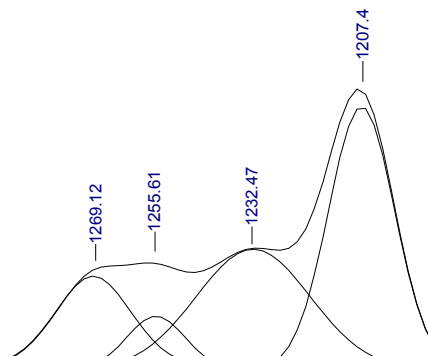


Рис. 17. Спектральные модели бензилированных целлюлозы (1), лигнина (2) и древесины (3) в об

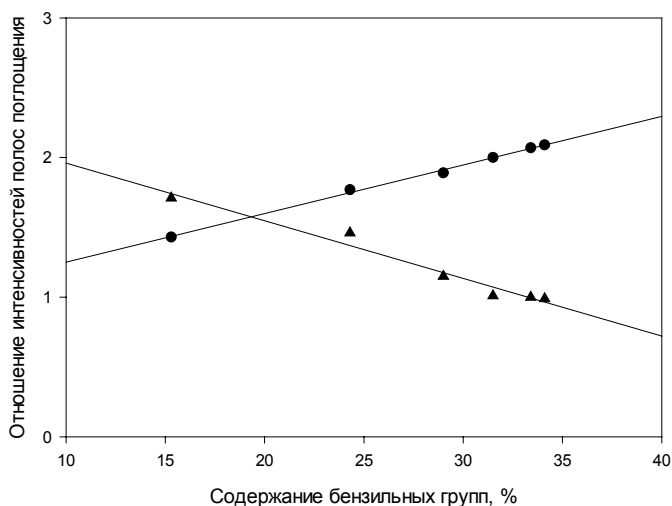


Рис. 18. Корреляция между содержанием бензильных групп и отношением интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах бензилированной древесины: (–▲–) 3468/2877; (–●–) 737/2877 [100]

Количественный анализ твердых образцов основан на законе Ламберта–Бера:

$$A = \frac{\varepsilon \times c \times W}{S}, \quad (7)$$

где A – интенсивность (или площадь полосы (I , см^{-1})); ε – коэффициент экстинкции; c – концентрация определяемой функциональной группы, %; W – масса образца в таблетке, мг; S – площадь таблетки, мм^2 .

Так как таблетки прессовались в стандартной 13-миллиметровой пресс-форме, уравнение можно представить в виде:

$$A = \xi \times c \times W, \quad (8)$$

где ξ – приведенный коэффициент экстинкции, равный ε/S .

Таким образом, после вычисления ξ определенной полосы по спектру образца с известным содержанием определяемой функциональной группы можно проводить количественный анализ ряда сходных соединений.

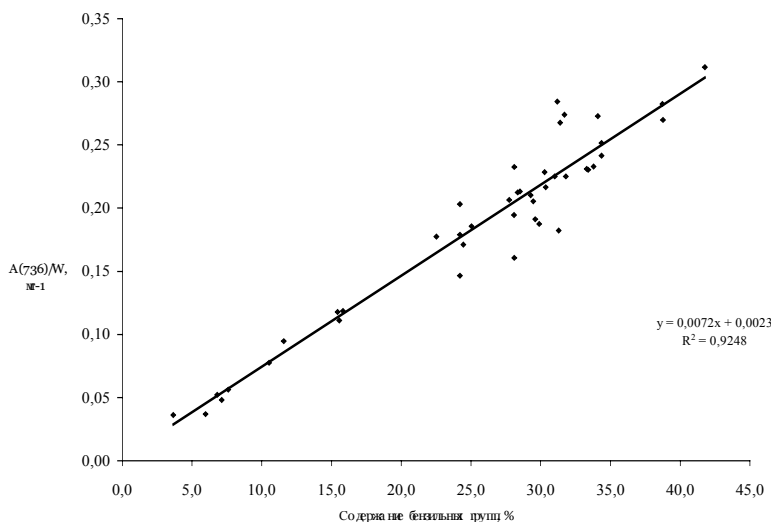


Рис. 19. Калибровочный график для определения содержания бензильных групп в бензилированных лигноуглеводных материалах

Ошибка определения составляет $\pm 5\%$. Следует учитывать, что на результаты количественного анализа соединений в виде запрессовок в бромиде калия значительное влияние оказывает приготовление образцов. Для получения воспроизводимых результатов необходимо учитывать массу образца в таблетке. Размол также важно проводить в одинаковых условиях.

1.4.3.2. Дифференцированное определение бензильных групп в бензилированных целлюлозе и лигнине

Наличие в спектрах бензилированных лигнина и древесины полос около 1208 и 1230 см^{-1} , характеризующих два типа бензильных групп, связанных с алифатическими и ароматическими остатками, позволяет провести количественное определение тех и других в бензилированных образцах.

В бензилированной целлюлозе присутствует только один тип бензильных групп, которые связаны с алифатическими гидроксилами

(структура I). Соответственно, в спектре бензилированной целлюлозы присутствует только полоса 1208 см^{-1} . Приведенные коэффициенты экстинкции рассчитываются по полученным из спектральных моделей интенсивностям и площадям этой «чистой» полосы с помощью уравнения 8. Полученные значения приведены в таблице 6, где во втором столбце даны коэффициенты, рассчитанные по интенсивностям, а в третьем – по площадям поглощения полос.

Содержание бензильных групп в бензилированном лигнине, связанных с алифатическими гидроксильными группами, рассчитывается по величинам приведенного коэффициента экстинкции, интенсивностей и площадей полос 1208 см^{-1} . Содержание бензильных групп, связанных с фенольными гидроксилами, получают косвенным путем – вычитанием полученных величин из общего содержания бензильных групп. По полученным значениям также можно определить приведенные коэффициенты экстинкции полосы 1230 см^{-1} (табл. 7) или построить градуировочный график.

Таблица 6. Расчет коэффициентов экстинкции полосы 1208 см^{-1}

Содержание бензильных групп, %	$\xi (A) \times 10^3, \text{ мг}^{-1}$	$\xi (I) \times 10^2, \text{ см}^{-1} \text{ мг}^{-1}$
12,3	2,3	3,5
14,3	1,6	3,0
21,4	2,3	3,8
22,1	2,2	3,6
26,8	2,6	3,9
32,9	2,3	3,8
$\xi \pm m$	$2,2 \pm 0,5$	$3,6 \pm 0,6$

Таблица 7. Расчет коэффициентов экстинкции полосы 1230 см^{-1}

Общее содержание бензильных групп, %	Содержание бензильных групп I и III типов		Содержание бензильных групп II типа		$\xi (A) \times 10^2, \text{ мг}^{-1}$	$\xi (I) \times 10, \text{ см}^{-1} \text{ мг}^{-1}$
	A	I	A	I		
12,5	10,4	10,6	2,1	1,9	2,0	8,0
14,4	11,7	12,8	2,7	1,6	2,1	8,1
17,2	13,7	13,7	3,5	3,5	2,1	8,1
26,5	20,7	21,8	5,8	4,7	2,2	8,0
34,5	27,6	28,1	6,9	6,4	2,1	8,1
$\xi \pm m$					$2,1 \pm 0,1$	$8,1 \pm 0,1$

1.4.3.3. Распределение бензильных групп между компонентами в бензилированной древесине

Соотношение бензильных групп, связанных с фенольными и алифатическими гидроксильными группами, в бензилированной древесине определяется с помощью коэффициентов экстинкции полос 1230 и 1208 см^{-1} . В таблице 8 данные величины сравниваются с общим содержанием бензильных групп, определенным методом Цейзеля.

Значения содержания бензильных групп хорошо согласуются с данными химического анализа. Относительная ошибка определения составляет от 0,28 до ~4%, причем при расчете содержания бензильных групп по интенсивностям полос в диапазоне 30–47% она относительно стабильна. В целом же для количественного анализа пригодны приведенные коэффициенты экстинкции, вычисленные как по интенсивностям (A), так и по площадям (I) полос поглощения.

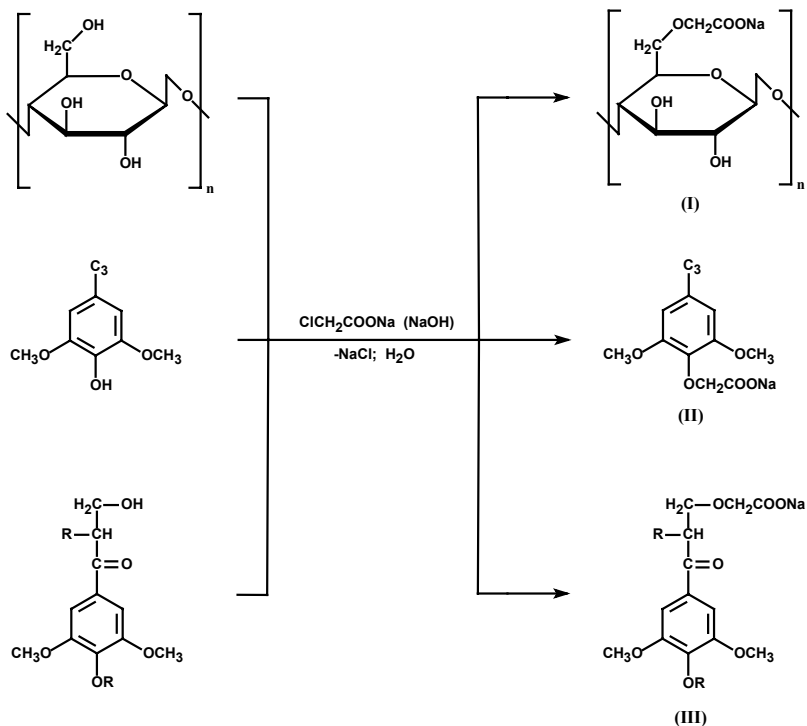
Таблица 8. Содержание бензильных групп, связанных с алифатическими и фенольными гидроксилами, в бензилированной древесине

Общее содержание бензильных групп, %	Содержание бензильных групп I и III типов, %		Содержание бензильных групп II типа, %		Расчетное содержание бензильных групп, %		Относительная ошибка определения, %	
	A	I	A	I	A	I	A	I
17,4	12,7	13,1	4,1	3,9	16,8	17,0	3,44	2,30
32,3	25,7	25,8	6,3	5,9	32,5	31,5	0,62	2,48
35,7	27,8	28,4	7,8	7,2	35,6	35,6	0,28	0,29
38,0	28,5	27,7	10,0	8,8	38,5	36,5	1,32	3,94
40,3	29,9	29,5	10,1	9,3	40,0	38,8	0,74	3,72
46,1	32,4	33,8	13,8	13,0	46,2	46,8	0,22	1,52
47,3	32,7	34,2	14,4	13,8	47,1	48,0	0,42	1,48

1.5. АНАЛИЗ КАРБОКСИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

Карбоксиметилирование древесины основано на реакции Вильямсона – взаимодействии гидроксильных групп основных компонентов древесины с натриевой солью монохлоруксусной кислоты

в присутствии щелочи [104]. Как и в случае реакции бензилирования, в процессе карбоксиметилирования образуются три типа производных:



Для спектрального анализа натриевые соли карбоксиметилированных лигноуглеводных материалов переводятся в кислотную форму путем кислотной промывки [55]. При этом в спектре исчезает полоса карбоксилат-иона в области 1600 см^{-1} и появляется четкий максимум $\sim 1740\text{ см}^{-1}$, соответствующий валентному колебанию $\text{C}=\text{O}$ -связи в карбоксильной группе.

1.5.1. Разложение полосы поглощения карбоксильных групп в карбоксиметилированной древесине

На рисунке 20 приведен спектр карбоксиметилированной древесины осины.

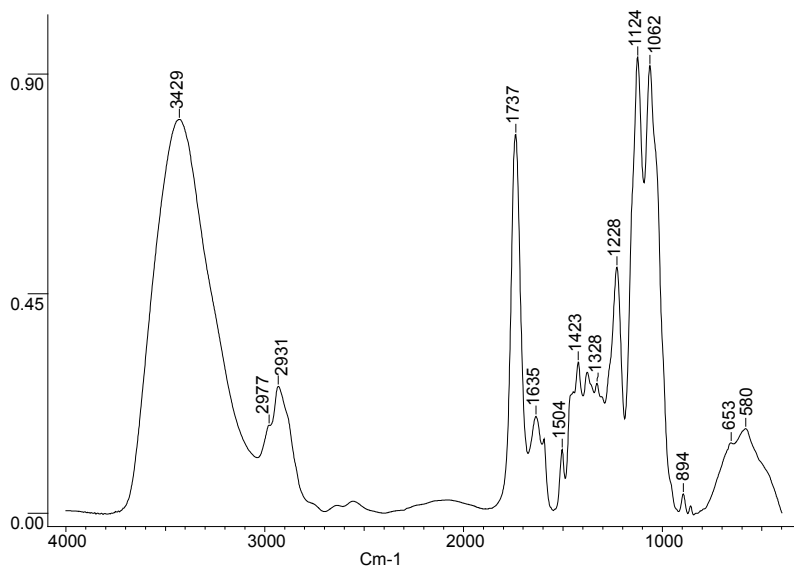


Рис. 20. ИК-спектр карбоксиметилированной древесины с содержанием карбоксиметильных групп 15,2%

Уменьшение интенсивности и изменение частоты основного максимума полосы поглощения валентных колебаний ОН-группы в области $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ происходит при увеличении содержания карбоксиметильных групп. В области валентных колебаний С–Н-связей появляется четкий максимум 2982 см^{-1} , характеризующий асимметричные колебания метиленовой группы. В области 1740 см^{-1} появляется интенсивная полоса поглощения С=О-связи карбоксиметильной группы [29]. Так как содержание карбоксиметильных групп невысоко, карбоксильные группы практически не образуют между собой водородных связей, о чем свидетельствует незначительное поглощение в области $2800\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ и высокое значение положения полосы валентных колебаний карбоксильной группы. В области 1230 см^{-1} наблюдается интенсивная полоса валентного колебания С–О-связи, связанная с внеплоскостным деформационным колебанием О–Н-связи [19], в области $1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$ – значительное перераспределение интенсивностей. Понижается интенсивность полосы 1155 см^{-1} , характеризующей плоскостные деформационные колебания гидроксид-

льных групп [23]. В области 1125 см^{-1} появляется интенсивная полоса, характеризующая колебания простой эфирной С–О–С-связи.

Положение максимума полосы валентных колебаний карбонильной группы очень чувствительно к окружающим функциональным группам [22]. Поэтому оно различно для карбоксиметильных групп, связанных с алифатическими и фенольными гидроксильными группами. На рисунке 21 приведена область $1800\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ ИК-спектров карбоксиметилированных древесины, лигнина и целлюлозы.

Максимум полосы С=О-связи в спектре КМЦ находится в области 1740 см^{-1} , а в спектре КМЛ он смещен в сторону меньших частот и лежит в области 1728 см^{-1} .

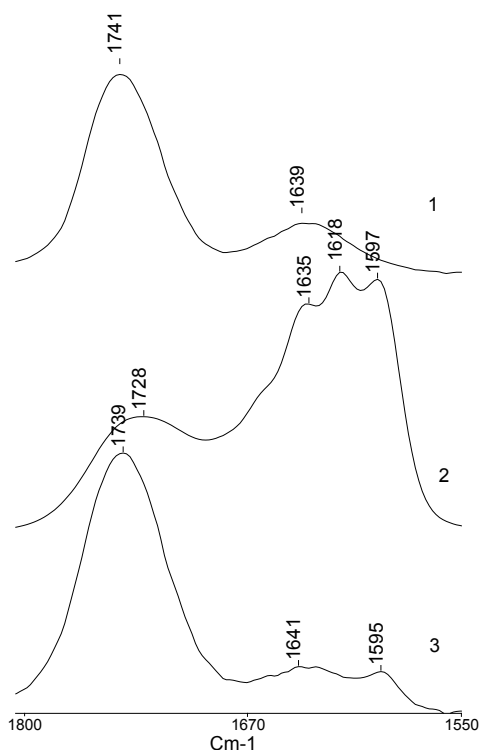


Рис. 21. Область $1800\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ ИК-спектров карбоксиметилированных целлюлозы (1), лигнина (2) и древесины (3)

На рисунке 22 приведена спектральная модель данной области спектра карбоксиметилированных целлюлозы, лигнина и древесины. В спектре карбоксиметилированной целлюлозы полоса около 1746 см^{-1} соответствует колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -связи карбоксиметильных групп, полоса 1720 см^{-1} – колебаниям альдегидных групп. В области 1640 см^{-1} поглощают молекулы адсорбированной воды.

На рисунке 23 показана область $1800\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ спектра карбоксиметилированного диоксанлигнина с содержанием карбоксиметильных групп 8,24% и полосы его спектральной модели. Как видно, в области $1800\text{--}1675\text{ см}^{-1}$ лежат две полосы с максимумами 1745 и 1712 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -связи карбоксиметильных групп, связанных с алифатическими и фенольными гидроксилами. Из-за перекрывания этих двух полос происходит сдвиг максимума полосы колебания $\text{C}=\text{O}$ -связи в сторону меньших волновых чисел в спектре карбоксиметиллигнина по сравнению с карбоксиметилцеллюлозой.

Вторая производная и спектр карбоксиметилированной древесины в области $1800\text{--}1550\text{ см}^{-1}$, разложенный на отдельные полосы, приведен на рисунке 24.

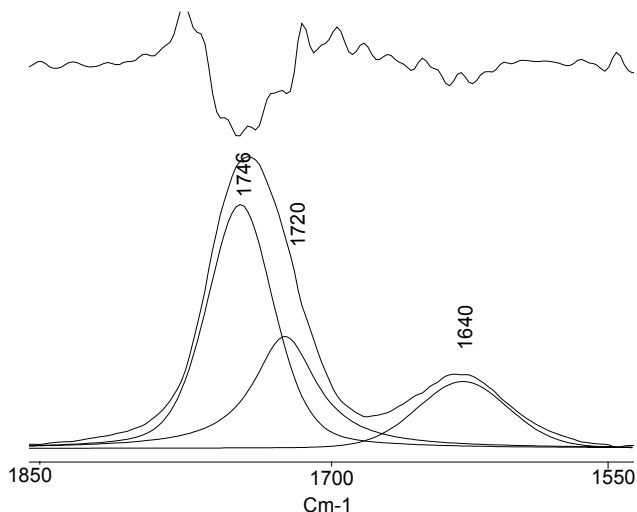


Рис. 22. Вторая производная и спектральная модель карбоксиметилцеллюлозы в области $1850\text{--}1550\text{ см}^{-1}$

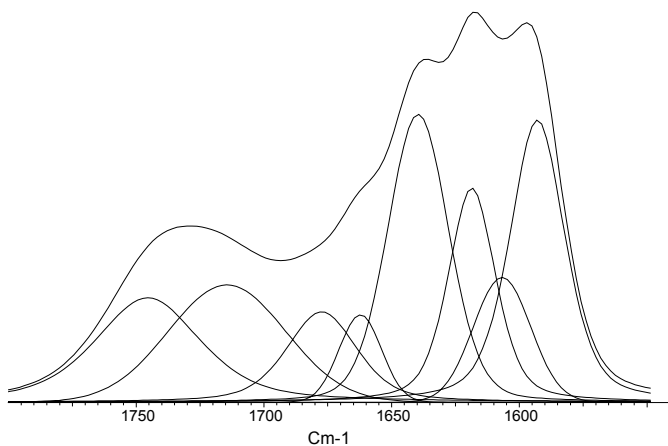


Рис. 23. Область $1550\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ спектра карбоксиметилированного диоксанлигнина, разложенного на составляющие полосы

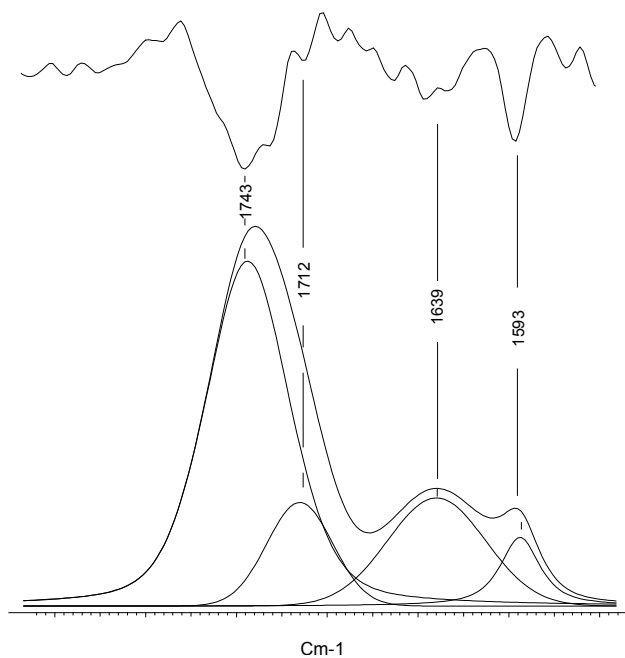


Рис. 24. Вторая производная спектра КМД и разложенный спектральный профиль

Спектр карбоксиметилированной древесины (рис. 24) включает четыре полосы: 1743 , 1712 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -связи карбоксиметильных групп, связанных с алифатическими и фенольными гидроксилами, 1640 см^{-1} – колебания молекул адсорбированной воды, 1593 см^{-1} – валентные колебания ароматических колец лигнина.

Таким образом, как и в случае безиловых эфиров, наличие двух полос, характеризующих колебания карбоксила в карбоксиметильной группе, связанной с алифатическими и ароматическими остатками древесины, позволяет проводить их дифференцированное определение.

1.5.2. Количественное определение карбоксиметильных групп в карбоксиметилированной древесине

1.5.2.1. Расчет коэффициентов экстинкции полос в области $1750\text{--}1700\text{ см}^{-1}$

Приведенные коэффициенты экстинкции ξ (А) и ξ (I) полосы 1746 см^{-1} рассчитывают по значениям интенсивностей и площадей пиков спектральных моделей карбоксиметилированных целлюлоз (табл. 9).

По величинам приведенного коэффициента экстинкции, интенсивностей и площадей полос 1745 см^{-1} вычисляется содержание карбоксиметильных групп, связанных с алифатическими гидроксильными группами в карбоксиметиллигнине. Содержание карбоксиметильных групп, связанных с фенольными гидроксилами, можно определить вычитанием из общего содержания карбоксиметильных групп, определенного химическим методом. Зависимости приведенных интенсивностей и площадей полосы 1712 см^{-1} от содержания КМГ, связанных с фенольными гидроксильными группами, показаны на рисунке 25.

Коэффициенты в линейных уравнениях соответствуют приведенным коэффициентам экстинкции полосы 1712 см^{-1} .

Таблица 9. Рассчитанные приведенные коэффициенты экстинкции полосы 1746 см⁻¹

КМГ, %	ξ (A) $\times 10^{-2}$	ξ (I)
7,3	4,72	2,07
8,2	4,86	2,14
9,5	4,78	2,03
11,1	4,79	2,00
13,3	4,67	2,10
13,3	4,83	2,18
$\xi \pm m$	4,78 \pm 0,09	2,09 \pm 0,09

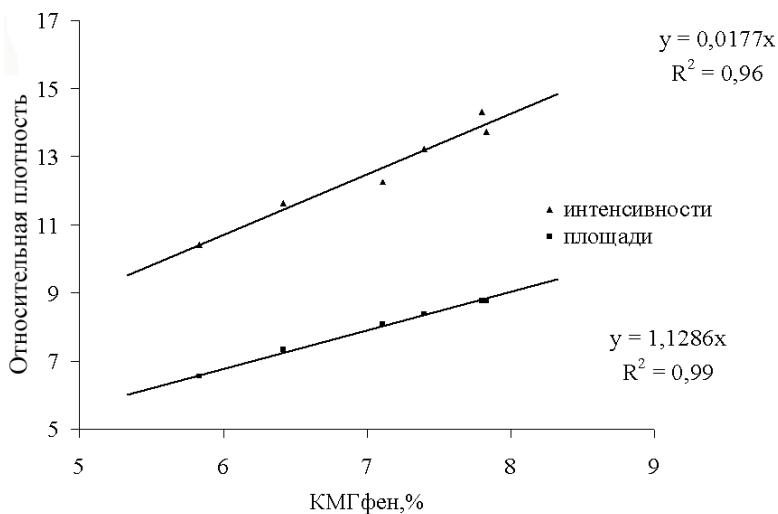


Рис. 25. Калибровочный график для определения содержания карбоксиметильных групп, связанных с фенольными ОН-группами лигнина

1.5.2.2. Количественное определение карбоксиметильных групп

Соотношение карбоксиметильных групп типов I, II и III в карбоксиметилдревесине определяется с помощью полученных величин коэффициентов экстинкции полос 1745 и 1712 см⁻¹. В таблице 10 эти величины сравниваются с суммарным содержанием карбоксиметильных групп в карбоксиметилдревесине, которое определено методом кондуктометрического титрования.

Таблица 10. Содержание карбоксиметильных групп, связанных с алифатическими и фенольными гидроксилами, в карбоксиметилированной древесине

Общее содержание КМГ, %	Содержание КМГ, связанных с алифатическими ОН-группами, %		Содержание КМГ, связанных с фенольными ОН-группами, %		Расчетное содержание КМГ, %		Относительная ошибка определения, %	
	A	I	A	I	A	I	A	I
7,7	5,5	5,1	2,5	2,6	8,0	7,7	0,3	0
14,4	11,9	11,7	2,7	2,7	14,6	14,4	0,2	0
15,2	14,8	14,5	2,2	2,3	17,0	16,8	1,8	1,6
17,3	15,0	14,9	2,4	2,5	17,4	17,4	0,1	0,1
19,2	16,6	16,2	3,0	3,2	19,6	19,4	0,4	0,2
19,7	16,5	16,5	3,1	3,1	19,6	19,6	0,1	0,1
21,7	18,7	18,4	3,2	3,3	21,9	21,7	0,2	0
25,8	20,7	21,1	3,3	3,4	24,0	24,5	1,8	1,3
28,3	23,9	24,4	3,3	3,4	27,2	27,8	1,1	1,5

Как видно из данных таблицы, полученные значения содержания карбоксиметильных групп, определенные методом ИК-спектроскопии, хорошо согласуются с данными химического анализа. Однако, приведенные величины относительной ошибки определения не характеризуют ошибку метода в целом. Низкие значения обусловлены компенсацией ошибок друг другом.

1.6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ИК-Фурье спектроскопия – многосторонний, быстрый и надежный метод для характеристики древесины, ее компонентов и их различных производных. Метод базовых линий и однотипные методики приготовления образцов и обработки спектров обеспечивают межлабораторную сходимость результатов. Используя этот метод, можно проводить определения различных функциональных групп в модифицированной древесине. Математические методы улучшения разрешения позволяют получить скрытую спектральную информацию. Однако многие методы анализа модифицированной древесины и ее компонентов требуют дальнейшего развития.

ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ МЕТОДОМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

2.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРОВ

Основные компоненты древесины являются высокомолекулярными веществами (полимерами). Рассматривая свойства полимеров, необходимо опираться на следующую классификацию их состояний: **агрегатное, фазовое, физическое** [56, 57]. Эти состояния в большей или меньшей степени свойственны большинству полимеров, характер проявления состояния которых зависит от пространственной формы макромолекул. Макромолекулы имеют **линейную, разветвленную, сетчатую формы**. Все формы макромолекул характерны для компонентов древесины: так, макромолекулы целлюлозы – линейные, гемицеллюлоз – разветвленные, лигнина – сетчатые.

Полимеры могут находиться в двух **агрегатных** состояниях: **твердом и жидком** при нормальных условиях. Температура плавления основных высокомолекулярных компонентов древесины выше, чем температура их разложения, они находятся в **твердом агрегатном состоянии**.

Для твердого состояния характерны небольшие расстояния между молекулами (высокая плотность упаковки). Поступательное и вращательное движения атомов практически отсутствуют. Молекулы или группы атомов колеблются около неподвижных центров равновесия с частотой порядка 10^{13} – 10^{14} колебаний в секунду. Малой подвижностью молекул или атомов объясняется сопротивление твердого тела изменению формы – его твердость.

Для понимания свойств полимеров очень важно иметь представление о **фазовом состоянии** изучаемого вещества. Существует

структурное и термодинамическое понимание термина «фаза». С точки зрения **структуры фазы** различаются порядком расположения молекул. В зависимости от этого порядка различают три фазовых состояния: **кристаллическое, жидкое и газообразное**.

Твердому агрегатному состоянию могут соответствовать два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное (стеклообразное). Жидкому фазовому состоянию присущи два агрегатных состояния: твердое (стеклообразное) и жидкое (выше температуры плавления).

Твердый полимер может находиться в одном из двух фазовых состояний: кристаллическом или аморфном.

Кристаллическое состояние – это устойчивое фазовое состояние, при котором микроструктура тела имеет непрерывную, правильную периодическую трехмерную повторяемость расположения макромолекул или их частей на достаточно больших (в микромасштабе) расстояниях. Характерное свойство кристаллического состояния – анизотропия вещества.

Аморфное состояние имеет лишь ближний порядок расположения частиц, ему свойственна изотропия вещества.

Фазовыми переходами называются переходы из одного фазового состояния в другое, т.е. переходы, связанные с изменением взаимного расположения молекул и термодинамических свойств вещества.

Кристаллические и аморфные полимеры могут находиться в одном из физических (релаксационных) состояний: стеклообразном, высокоэластическом, вязкотекучем.

Стеклообразное состояние характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав цепи, около положения равновесия. Колебательное движение звеньев и перемещения цепи как единого целого практически отсутствует.

Высокоэластическое состояние характеризуется наличием колебательного движения звеньев (крутильные колебания), вследствие которого цепь полимера приобретает способность изгибаться.

Вязкотекучее состояние характеризуется подвижностью всей макромолекулы как целого.

При нагревании полимера сначала проявляется колебательное движение звеньев и только при более высокой температуре – движение цепей. Следовательно, при повышении температуры аморфный линейный полимер переходит из стеклообразного в высокоэласти-

ческое и затем в вязкотекучее состояния. При понижении температуры полимер проходит все три состояния в обратном порядке.

Переход полимера из одного физического состояния в другое совершается не при какой-нибудь определенной температуре, а в некотором диапазоне температур; при этом наблюдается постепенное изменение его термодинамических свойств. Средние температуры областей перехода называются **температурами перехода T_n** .

Температура перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние (и обратно) – это **температура стеклования T_g** ; температура перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние (и обратно) – это **температура текучести T_f** .

Эти три физических состояния возможны как у кристаллизующихся, так и у некристаллизующихся полимеров.

Изучение фазовых и физических состояний полимеров имеет большое практическое значение для технологии переработки и эксплуатации полимерных материалов [56]. Взаимное расположение цепей определяет все механические характеристики волокон, пленок, каучуков, пластических масс, и задача получения полимерных материалов с заданными свойствами в очень сильной степени зависит от структуры, которая придается материалу в технологических процессах его получения. Так, например, пластические массы и волокна эксплуатируются в твердом состоянии – кристаллическом или стеклообразном (аморфном). Выше температур плавления или стеклования они размягчаются. Поэтому температуры их плавления или стеклования определяют верхний температурный предел эксплуатационных свойств, их теплостойкость и т.д. Способность полимеров, например, переходить в вязкотекучее состояние также имеет большое значение при их переработке. В большинстве случаев полимеры перерабатываются в изделия (формируются), находясь в вязкотекучем состоянии.

Для правильного выбора условий переработки и эксплуатации полимерных материалов необходимо знать особенности поведения полимеров в кристаллическом, стеклообразном и высокоэластическом состояниях и закономерности их переходов из одного физического состояния в другое.

2.2. ОСНОВЫ МЕТОДА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

2.2.1. Общие сведения о термомеханических методах исследования полимеров

Полимеры, в отличие от низкомолекулярных веществ, характеризуются тем, что температуры их текучести и стеклования не совпадают. Переход полимера из высокоэластического состояния в вязкотекучее по кривым температурного изменения объема или теплоемкости обнаружить не удастся. Этот переход достаточно хорошо обнаруживается при исследовании температурной зависимости **деформации** [56, 57].

Метод, состоящий в измерении зависимости деформации полимера от температуры, называется **термомеханическим**, а кривая зависимости деформации от температуры при постоянной нагрузке называется **термомеханической кривой (ТМК)** [57] и является важнейшей характеристикой полимера.

ТМК отражает зависимость деформации от температуры. Деформация развивается в течение определенного времени при постоянно заданной величине нагрузки. Как правило, на термомеханической кривой вырисовываются три области, или состояния полимера, соответствующие различному характеру изменения деформации с температурой. ТМК получают на консисометрах, весах Каргина, приборе Журкова, Александрова и др. [58]. На ТМК можно выделить три области:

1. Область до T_c – деформация очень мала и величина ее пропорциональна температуре, полимер ведет себя как обычное твердое тело, в основном подчиняясь закону Гука. Так как многие полимеры при температурах ниже T_c имеют такие свойства, как прозрачность, хрупкость и др., состояние полимера в этой области называют **стеклообразным**. О полимере принято говорить, что он стеклется, когда он переходит в эту область из какой-либо другой.

2. Область между T_c и T_f – деформация обратима, в зависимости от температуры незначительно изменяется, модуль упругости имеет небольшое значение.

3. Область выше T_f – полимер находится в **вязкотекучем** состоянии и течет, как вязкая жидкость. Вблизи T_f нагревание полимера

приводит к резкому увеличению деформации, которая теперь уже необратима – пластическая деформация.

С помощью термомеханических методов исследования изучают температурную зависимость механических свойств полимеров. Более полное представление об изменении этих свойств можно получить при исследовании зависимости $\sigma - \epsilon$ в требуемом температурном интервале.

Эффект, вызванный внешними силами (нагрузкой), зависит не только от их величины, но также и от их направления и поперечного сечения деформируемого образца. Поэтому обычно связывают внешнее воздействие на тело не с самими силами, а с **напряжением σ** , представляющим собой отношение силы F к поперечному сечению образца A : $\sigma = F/A$. Величина ϵ – относительная деформация и величина σ связаны согласно закону Гука соотношением: $\sigma = E \cdot \epsilon$ или $\epsilon = \sigma/E$, где E – модуль упругости, представляет собой напряжение, которое необходимо приложить к телу для того, чтобы относительная деформация равнялась единице ($E = \sigma$ при $\epsilon = 1$). Модуль упругости характеризует жесткость тела. Величина $D = 1/E$ называется **податливостью**.

С целью изучения термомеханических свойств полимеров применяют различные виды деформации: сжатие, растяжение, сдвиг, изгиб, всестороннее сжатие. На практике применяют деформацию сжатия или упрощенные варианты – растяжение, вдавливание пуансона в материал, пенетрацию [58]. В термомеханическом методе, описываемом ниже, применяется деформация пенетрации.

2.2.2. Возможности метода термомеханической спектроскопии

Термомеханическая спектроскопия (ТМС) – новая безрастворная диагностика молекулярно-топологического строения полимеров – разработана в институте химической физики РАН. Она базируется на термомеханическом анализе полимеров и позволяет осуществлять комплексное молекулярно-топологическое тестирование полимеров любой структуры и строения в ходе одного эксперимента практически в режиме экспресс-анализа.

Общеизвестно, что молекулярная масса и молекулярно-массовые характеристики наряду с химической структурой цепи являются основными для полимеров различного топологического строения,

определяющими весь комплекс их физико-химических и механических свойств.

Существующие в настоящее время методы определения молекулярной неоднородности полимеров базируются в основном на использовании свойств их разбавленных растворов, если речь идет о полимерах линейного строения, и исследовании процесса набухания в специально подбираемых растворителях в полимерах сетчатого строения. Естественно, что такими методами можно анализировать только хорошо растворимые полимеры. Для труднорастворимых, а тем более для нерастворимых и сетчатых полимеров эти методы неприемлемы.

При формировании композиционных материалов из смесей мономера и наполнителя для получения изделия с заданным и легко регулируемым комплексом свойств часто возникают задачи кинетического характера, т.е. контроля ММР полимерного связующего в процессе полимеризации, в том случае, когда все варианты решения этой задачи с разделением компонентов (наполнителя, мономера и полимера) методически сложны и не находят практического применения. В такой ситуации термомеханический метод позволяет определять ММР формирующегося полимера в присутствии как собственного мономера, так и наполнителя.

Создание полимерных композиций, состоящих из двух различных полимеров, в которых оба находятся в сшитом состоянии (композиции типа взаимопроникающих полимерных сеток) или один в сшитом, а другой, статически распределенный в первом, линейного строения и имеет структуру полувзаимопроникающих полимерных сеток, также требует решения методологических проблем уже автономного анализа молекулярной и топологической структур каждого компонента композиции. И в этом случае безрастворный метод позволяет решить многие практические вопросы.

Проблемы, аналогичные существующим в вышеназванных композициях, остро стоят в химии и технологии производства полимерных материалов на основе блоксополимеров. Здесь, как и в предыдущем случае, трудно ожидать получения полимерного материала с регулируемым и воспроизводимым комплексом свойств без проведения систематического автономного по блокам молекулярно-массового анализа. И в этих системах термомеханический метод весьма надежен и информативен.

Особенно целесообразно использование термомеханического метода в резинотехнической, целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности. Использование этого метода в молекулярно-массовом и топологическом анализе полимерной матрицы древесины и ее производных (целлюлоза, лигнин) без применения растворителей и проведения многостадийных операций перевода целлюлозы в растворимое состояние упрощает и делает более надежным анализ.

Полимеры сетчатого строения, так же, как и композиционные полимерные материалы с полимерным связующим сетчатого строения, и до настоящего времени характеризуются лишь усредненными параметрами сетки, (M_c , ν_c) определяемыми, как правило, из результатов их равновесного набухания в специально подбираемых растворителях или измерения равновесного модуля упругости. Первые попытки экспериментального измерения функции ММР в межузловых цепях были предприняты в работах [59–62]. Однако ни одна из них до сих пор не нашла экспериментального подтверждения. Предложено и несколько расчетных способов оценки ММР в межузловых цепях сетки [63–66].

Сложная ситуация сложилась и в области структурного анализа полимерного связующего в композиционных материалах с большой степенью наполнения различными минеральными и неорганическими наполнителями (более 60 весовых частей). Используемый метод набухания в различных растворителях малоинформативен, дает большую погрешность в измерении, а получаемая усредненная величина степени сшивания не отражает молекулярного строения полимерного связующего.

Аналитические возможности метода термомеханической спектроскопии демонстрирует приведенный ниже перечень характеристик, непосредственно измеряемых и рассчитываемых по результатам одного эксперимента [67–69]:

- ММР олигомеров и полимеров с различной молекулярной массой и химической структурой цепи, в том числе труднорастворимых или практически нерастворимых;
- ММР и его параметры во фракциях блоксополимеров, компонентах в смеси полимеров, различающихся когезионной энергией межузловых взаимодействий;

- количественный состав фракций в блоксополимерах, а также компонентов в смеси полимеров и в полимерных композициях с минеральным наполнителем;
- ММР полимерного связующего в композициях, содержащих различные минеральные, органические и неорганические наполнители, пластификаторы и другие непolyмерные добавки;
- распределение межузловых цепей в сетчатых полимерах различной степени сшивания с построением функции распределения и вычисление ее первого и второго моментов и коэффициента полидисперсности;
- распределение межузловых цепей полимерного связующего в композиционном материале, содержащем минеральные, органические и неорганические наполнители непolyмерной природы, а также пластификаторы и другие непolyмерные добавки;
- количественное распределение между топологическими (переплетения) и химическими узлами сетки на уровне средних их значений;
- распределение межузловых цепей каждого компонента в полимерных композициях типа взаимопроникающих полимерных сеток;
- одновременное распределение межузловых цепей и линейного полимера в полимерной композиции типа полувзаимопроникающей полимерной сетки;
- количественный состав компонентов в композициях типа взаимопроникающих и полувзаимопроникающих полимерных сеток;
- количество кристаллической фазы в полимерах различного состава.

Разработанный комплекс методов не имеет аналогов в отечественной и зарубежной научно-исследовательской и производственной практике и гарантирует быстрое и точное проведение измерений на термоанализаторах фирм: ЦКБ РАН (УИП-70м и ДТМД), Du Pont (США), Perkin Elmer (Великобритания), Mettler (Швейцария) и других с малым потреблением полимера для анализа (10–100 мг), с возможностью компьютеризации расчетов и выдачи информации в различных вариантах, проведение комплексного диагностирования структуры полимеров и обеспечение условий

оптимизации технологических процессов получения полимерных материалов с заведомо прогнозируемым и воспроизводимым комплексом потребительских свойств.

Метод термомеханической спектроскопии широко используется в анализе молекулярно-топологического строения полимеров и полимерных композиций различного состава и строения [70–79]. При этом в исследуемых композициях анализируют не только молекулярно-массовые характеристики в линейных труднорастворимых полимерах [73, 74, 78, 79], но и в полиблочных аморфно-кристаллических системах [77], в полимерных композициях со структурой полувзаимо- и взаимопроникающих полимерных сетках [72], а также в резинах различного состава и строения [71, 73].

В настоящее время значительно расширены функциональные возможности термомеханической спектроскопии за счет количественного анализа кристаллической фракции в аморфно-кристаллических полимерах [77]. Завершено теоретическое обоснование метода термомеханической спектроскопии полимеров [80–82].

2.2.3. Подготовка образцов и методика термомеханического анализа полимеров

Термомеханический анализ проводится методом пенетрации в полимер кварцевого полусферического зонда радиусом R_0 , динамика взаимодействия которого с поверхностью полимера проанализирована в работе [83]. Поскольку одной из измеряемых величин в этом методе является изменение линейного размера образца между подложкой и зондом, то естественно, что он должен отвечать определенным требованиям к форме и агрегатному состоянию.

Жидкие полимеры помещаются в специальные кварцевые стаканчики. Они не должны содержать в своей массе пузырей (остатки мономера или растворителя). Последние не должны появляться и в ходе самого анализа при нагревании полимера.

Образец полимера в твердом агрегатном состоянии должен иметь сплошность структуры во всем объеме. Он может иметь любую форму, но обязательно с двумя плоскопараллельными гранями, расстояние между которыми может составить величину от нескольких десятков микрон до нескольких миллиметров в зависимости от

чувствительности измерительной аппаратуры и коэффициента теплового расширения полимера.

Порошкообразные полимеры перед анализом прессуют в замкнутой форме-матрице при оптимизированном давлении. Применительно к порошкообразному политетрафторэтилену, полиэтилену, лигнину и различным модифицированным продуктам переработки древесины давление прессования составляет порядка 200 кг/см^2 .

Древесина для глубокого химического модифицирования используется, как правило, в виде опилок определенной фракции, продукты ее модифицирования представляют собой порошкообразные вещества (термопластичная бензил- или ацилдревесина) или вещества с волокнистой структурой (эфиры целлюлозы). Термомеханическим испытаниям подвергают образцы, приготовленные в виде цилиндрических таблеток под давлением $\approx 20 \text{ МПа}$, диаметром 2–6 мм, толщиной 1–6 мм. Воздействие прессования, безусловно, сказывается на свойствах исследуемых образцов, поэтому образцы готовят для испытаний в одинаковых условиях, что позволяет проводить их сравнительный анализ. Непосредственно перед проведением термомеханического анализа образцы выдерживаются в вакуум-сушильном шкафу для удаления остаточной влаги.

Образец анализируемого полимера, приготовленного по одной из описанных выше форм, помещают в термокамеру термоанализатора марки УИП-70м (отечественный термоанализатор производства ЦКБ УП АН СССР). Его описание приведено в [84]. Охлаждение образца полимера проводят со скоростью сканирования температуры, равной 0,6–40 град/мин, до температуры на несколько десятков градусов ниже температуры стеклования полимеров. Выдерживают образец при этой температуре в течение 10–15 мин, затем погружают в застеклованный полимер кварцевый полусферический зонд (диаметр 2–4 мм), нагруженный в зависимости от принятого режима испытания грузом 0,2–300 г, и начинают нагревание со скоростью повышения температуры, равной скорости ее понижения при замораживании полимера (рис. 26). С этого момента на двухкоординатном самописце (КСП-4) проводят запись двух функций: деформация–время и температура–время, необходимые для построения термомеханической кривой в координатах деформация–температура.

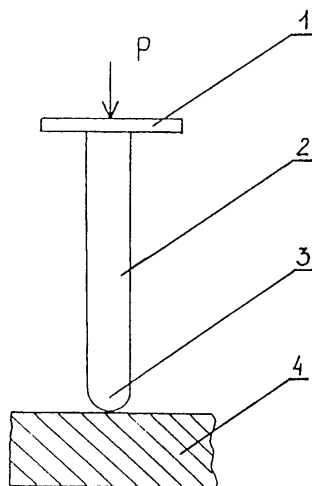


Рис. 26. Схема измерения деформации образца: (1) нагрузка, (2) кварцевый зонд, (3) полусферический наконечник зонда, (4) таблетка образца [76]

Термомеханический анализ заканчивают при достижении температуры установившегося молекулярного течения (при анализе линейных полимеров) или температуры начала термодеструкции сетки для сшитых полимеров [74, 76].

2.2.4. Теоретическое обоснование метода термомеханической спектроскопии

В основу метода термомеханической спектроскопии положены два фундаментальных свойства макромолекулы полимера, помещенной в переменное во времени температурное поле. Первое свойство заключается в том, что начало и окончание сегментальной релаксации макромолекул происходит в строгом соответствии с положениями Вильямса–Ландела–Ферри и Каргина–Слонимского [85]. Оно предполагает последовательный переход в порядке увеличения молекулярной массы полимергомологов в режим молекулярного течения или золь-состояние в соответствии с уравнением

$$\lg M_i = \lg M_0 + \frac{A \cdot \Delta T}{B} + \Delta T, \quad (9)$$

где M_i и M_0 – молекулярные массы полимергомологов и сегмента Куна; ΔT – температурный интервал между температурой стеклования (T_c) и течения (T_f); A и B – коэффициенты.

Второе свойство заключается в том, что в момент достижения гомологом температуры «течения» в нагруженном полимере за счет термодеструкции физической сетки и снижения модуля E_i происходит деформационный скачок, пропорциональный весовой доле этих гомологов в полимере. Таким образом, в полимере, помещенном в переменное температурное поле, происходят равновесные деформационные скачки, огибающая которых представляет переходную область термомеханической кривой полимера [80–82].

В температурном диапазоне этой области $T_c - T_\infty$ состояние течения и сопутствующие ему деформационные скачки проходят все макромолекулы полимера. Температура T_∞ соответствует течению самого высокомолекулярного гомолога. Выше температуры T_∞ в линейных полимерах наступает процесс молекулярного течения их как целого, у сетчатых – переход в область плато высокоэластичности. В этом состоянии и есть основное различие термомеханического поведения линейных и сетчатых полимеров. Переходная область ТМК как сетчатых, так и линейных полимеров является псевдоинтегральной функцией ММР анализируемых полимеров, имеет координатами термомеханических кривых параметры, пропорциональные весовой доле ϕ_i (ордината) и молекулярной массе M_i (абсцисса) гомологов.

Основополагающим в теории метода термомеханической спектроскопии является принцип равновесности термомеханической деформации в переходной области термомеханической кривой для всех без исключения полимеров. Поэтому анализ результатов термомеханического измерения любого полимера начинается с идентификации температурных интервалов трех основных состояний полимера – стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего. При наличии в полимере кристаллической фракции аналогичную процедуру следует проводить и в этом случае.

В сетчатых и псевдосетчатых полимерах переходная область термомеханической кривой идентифицируется для большинства из них однозначно. Она находится в температурном интервале между температурой начала сегментальной релаксации (T_c) и температурой выхода на плато высокоэластичности (T_∞) (рис. 27).

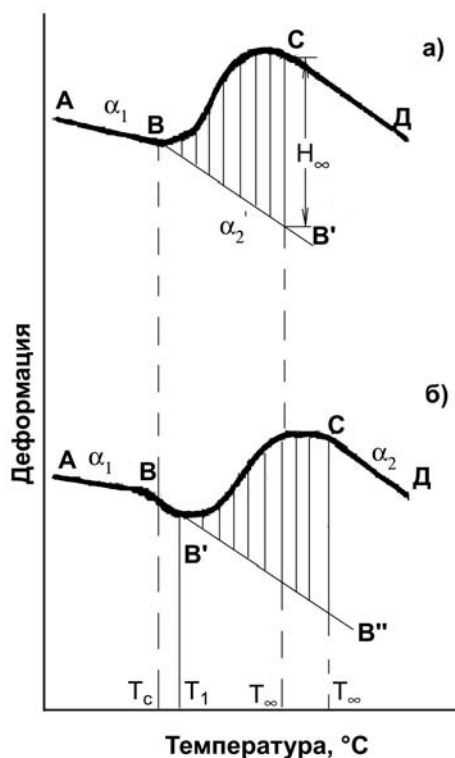


Рис. 27. Типичная кривая сетчатого или псевдосетчатого полимера с минимальной межузловой цепью, равной (а) или больше (б) сегмента Куна

Релаксационный переход второго рода на ТМК сетчатого или псевдосетчатого полимера идентифицируется, как правило, для большинства полимеров по изменению скорости накопления деформации с увеличением температуры в застеклованной области (прямая AB).

Скорость накопления деформации расширения в этой области характеризуется коэффициентом линейного термического расширения α_1 . При этом возможны два типа ТМК. Первый тип (кривая а) наиболее распространен и характеризуется тем, что процесс накопления термомеханического деформирования начинается непосредственно при температуре в точке B , а межузловой гомолог, минимальный по величине молекулярной массы, отрелаксированный при температуре T_1 и приведший к деформационному скачку H_1 , является сегментом Куна.

При любой температуре T_i положение зонда на поверхности полимера (рис. 26) определяется двумя деформационными процессами – тепловым расширением и деформацией пенетрации за счет снижения модуля сетки. Необходимо провести их количественное разделение, поскольку именно термомеханическая деформация несет информацию о молекулярной массе и молекулярно-массовом распределении в межузловых цепях сетчатого полимера. Для этого достаточно термомеханическую кривую совместить с дилатометрической по прямой расширения в области стеклообразного состояния (прямая AB). При этом оказывается, что прямая высокоэластического расширения на дилатометрической кривой (прямая BB') практически параллельна плато высокоэластичности (прямая CD) на термомеханической кривой. Причем величина α'_2 будет несколько меньше α_2 , а разность между ними должна компенсировать изменение модуля в сетке при переходе от температуры в точке C к температуре в точке D , так как степень сшивания в этом интервале температур остается неизменной. Практически же дилатометрическую прямую BB' для ТМК типа 1 без большой погрешности можно проводить параллельной прямой CD .

Указанную выше процедуру проведения дилатометрической прямой BB' для первого типа ТМК нет необходимости проводить, если имеем полимер с термомеханической кривой типа 2 (рис. 27б). В сетках такого типа самый низкомолекулярный межузловой гомолог имеет массу значительно выше массы сегмента Куна. В них термомеханическое (пенетрационное) деформирование (точка B') обнаруживается при температуре выше T_c , а базисная (дилатометрическая) прямая $B'B''$ проводится экстраполяцией прямой высокоэластического расширения BB' со скоростью, равной коэффициенту термического расширения α_2 .

Важным моментом при разработке термомеханического метода анализа ММР полимеров явилось и доказательство приближения состояния полимера в точке T_∞ (выхода на плато высокоэластичности) к равновесному состоянию, аналогичное тому, которое имеет полимерная сетка в условиях равновесного набухания в соответствующем растворителе [86]. При этом суммарная деформация H_∞ при температуре T_∞ определяет величину равновесного модуля упругости E_∞ и соответствующую ему величину ν_e – концентрацию узлов в сетке полимера. Для полусферической формы наконечника

зонда с радиусом R_0 между величиной H_∞ и соответствующими структурными параметрами установлена следующая закономерность [87]

$$E_\infty = \frac{3(1 - \mu^2) \cdot P}{4R_0^{1/2} H_\infty^{3/2}}, \quad (10)$$

где μ – коэффициент Пуассона; P – нагрузка.

После подставления уравнения (10) в соответствующее уравнение теории высокоэластичности

$$\nu_e = \frac{E_\infty}{3RT}$$

получается уравнение для расчета величины концентрации химических узлов сетчатого полимера

$$\nu_e = \frac{(1 - \mu^2) \cdot P}{4 \cdot R_0^{1/2} \cdot H_\infty^{3/2} \cdot RT_\infty}, \quad (11)$$

где ν_e – концентрация межузловых цепей сетки в моль/см³; R – газовая постоянная; T_∞ – температура выхода на плато высокоэластичности. После подставления уравнения (11) в выражение

$$M_c = \frac{d}{\nu_e}, \quad (12)$$

где d – плотность полимера, получается уравнение для расчета M_c :

$$M_c = \frac{4 \cdot d \cdot R_0^{1/2} \cdot H_\infty^{3/2} \cdot RT_\infty}{(1 - \mu^2) \cdot P}. \quad (13)$$

Поскольку ТМК есть огибающая равновесных деформационных скачков всех полимергомологов, то, естественно, и сумма будет величиной равновесной, что в действительности и наблюдаем на практике. Представив, что

$$M_c = \sum M_{c_i} \cdot \varphi_i, \quad (14)$$

где n – число рассечений температурной области $T_c - T_\infty$ и обоснованно допуская, что при равновесности M_c равновесны и все n слагаемых, вычисляем все значения M_{ci} . Значения весовой доли каждого полимергомолога φ_i вычисляются из уравнения

$$\varphi_i = \frac{H_{i+1} - H_i}{H_\infty}. \quad (15)$$

Таким путем рассчитываются все данные, необходимые для расчета $M_{c(n)}$, $M_{c(w)}$ и построения функции распределения в координатах $\varphi_i - \lg M_{ci}$.

2.2.5. Пример анализа термомеханической кривой полимеров

Типичные ТМК линейного моноблочного и диблочного полимера приведены на рисунке 28. Следует отметить, что диблочную структуру могут организовывать не только полимеры с полифильной природой цепи макромолекул, но и многие гомополимеры с монофильной структурой. При этом диблочными могут быть как полностью аморфные, так и аморфно-кристаллические полимеры [76, 78].

Метод расчета молекулярно-массовых характеристик линейных полимеров продемонстрируем на примере моноблочного полимера (рис. 28а). На ТМК такого полимера в низкотемпературной области, как и у полимеров сетчатого строения, расширение полимера в застеклованном состоянии происходит с постоянной скоростью (прямая AB) и характеризуется коэффициентом линейного термического расширения α_l . При температуре в точке B начинается структурная релаксация застеклованных фрагментов макромолекул, предшествующая сегментальной релаксации. Она начинается при температуре стеклования (T_c). Процесс сегментальной релаксации сопровождается высокоэластическим расширением, связанным с увеличением геометрического свободного объема V_f . Скорость накопления высокоэластического расширения характеризуется коэффициентом линейного термического расширения α_2 . Для аморфных полимеров между коэффициентами α_1 и α_2 установлено пороговое соотношение $\alpha_2 / \alpha_1 \leq 6$ [85].

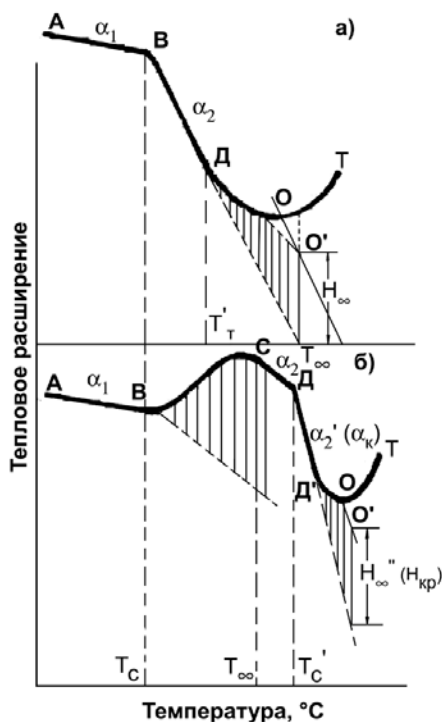


Рис. 28. Типичная термомеханическая кривая моно- (а) и диблочного (б) линейного полимера

Область плато высокоэластичности на ТМК линейного полимера распространяется до температуры (точка D), при которой самый низкомолекулярный гомолог M_1 полимера переходит в состояние течения, или золь-состояние. В этот момент снижается модуль физической сетки (до E_1) и в предварительно нагруженном (через полусферический зонд) полимере происходит деформационный (пенетрация в полимер) скачок ΔH_1 . Его величина, как показано экспериментально [69], пропорциональна весовой доле ϕ_i гомологов с молекулярной массой M_i . С повышением температуры полимера происходит непрерывное (в порядке увеличения молекулярной массы полимергомологов) накопление термомеханического деформирования до величины $H_\infty = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots \Delta H_n$) при T_∞ .

Однако, в отличие от релаксации межузловых гомологов в сетчатом полимере, в которых температура «течения» самого

высокомолекулярного гомолога определяется однозначно – началом прямолинейного расширения в области плато высокоэластичности, в линейных полимерах такой однозначности не наблюдается. Дело в том, что при температуре в районе точки O из-за бесконечно малой величины модуля процесс молекулярного течения начинается при температуре на несколько градусов ниже T_{∞} . Процедура разделения суммарной деформации (кривая $ДОТ$) на составляющие с выделением термомеханической деформации $ДО'$ описана в работе [76]. В результате разделения получаем псевдоинтегральную функцию ММР линейного полимера (кривая $ДО'$).

Расчет усредненных молекулярно-массовых характеристик сводится к делению температурного диапазона $T'_m - T_{\infty}$ на n -е количество температурных интервалов ΔT_i и определению по универсальной калибровочной зависимости (9) значений M_i .

Далее по уравнениям усреднения $\bar{M}_n = 1 / \sum (\varphi_i / M_i)$ и $\bar{M}_w = \sum \varphi_i M_i$ рассчитываются величины молекулярных характеристик и **коэффициента полидисперсности K** , а в координатах $\varphi_i - \lg M_i$ строится дифференциальная функция ММР-полимера.

Проанализируем типичную ТМК линейного полиблочного аморфного полимера (рис. 28б). У полимера есть как минимум два «повода» организовать полиблочную топологическую структуру. Первый и основной – это полифильная структура его макромолекул. Такой структурой обладают, как правило, сополимеры с различной когезионной энергией входящих в их макромолекулы сомономеров. Типичный пример – сополимер бутадиена со стиролом, бутадиена с акрилонитрилом.

Диблочную структуру могут иметь и полимеры однородной химической структуры цепи (гомополимеры), такие как полибутадиен, полиизопрен, натуральный каучук, полистирол, полиэтилен. Поводом для такого их поведения является различный изомерный и стереоизомерный состав, а также чисто стерические факторы.

Абсолютно монофильные полимеры, такие как полиэтилен, пропилен и политетрафторэтилен, также организуют в своей массе полиблочную топологическую структуру. Она может быть как полностью аморфной, так и аморфно-кристаллической.

ТМК, приведенная на рисунке 28б, – это типичная кривая аморфного диблочного полимера. Низкотемпературный блок в таких полимерах всегда имеет псевдосетчатую структуру, «узлами» сетки в которой выступают ассоциативные структуры различной степени упорядоченности и энергии межцепного взаимодействия. Все эти факторы однозначно выявляются на ТМК в области плато высокоэластичности в псевдосетке низкотемпературного блока (прямая *СД*), а проявляются они различной протяженностью (шириной температурного диапазона) плато высокоэластичности – от $\Delta T = 0$, когда плато высокоэластичности псевдосетки сразу переходит в плато высокоэластичности сегментальной релаксации линейных фрагментов цепи. Это случай слабого межцепного взаимодействия. В полимерах, содержащих фрагменты макромолекул с сильным межцепным взаимодействием, псевдосетчатый блок может иметь плато высокоэластичности (прямая *СД* на рисунке 28б), температурная протяженность которого может достигать зоны термодеструкции ковалентной (С–С)-связи.

Поблочный анализ молекулярно-массовых характеристик проводится отдельно для псевдосетчатого и линейных фрагментов высокотемпературных блоков. Их переходные области (псевдоинтегральные функции) заштрихованы. Количественное соотношение между блоками определяется как отношение суммарных термомеханических деформаций:

$$\varphi_1 = \frac{H'_{\infty}}{H'_{\infty} + H''_{\infty}}; \quad \varphi_2 = 1 - \varphi_1. \quad (16)$$

Визуально ТМК диблочного аморфного и аморфно-кристаллического полимера неразличимы. Основным критерием отнесения полимера к аморфной или кристаллической структуре является количественное соотношение между коэффициентами линейного термического расширения в двух (из трех возможных) основных состояниях полимера – застеклованном с коэффициентом α_1 и высокоэластическим α_2 . Причем в последнем случае, в отличие от первого, скорость накопления высокоэластической деформации расширения полимера в процессе плавления кристаллической фракции во много раз превосходит аналогичную скорость в процессе

высокоэластического расширения в аморфном состоянии за счет увеличения геометрического свободного объема (V_f).

Из физики полимеров известно [85], что для аморфного состояния характерно определенное соотношение между коэффициентами α_1 и α_2 , а именно $\alpha_2/\alpha_1 \leq 6$.

В работе [76] впервые показано, что при термомеханическом анализе кристаллических полимеров при температуре начала плавления кристаллической фракции ($T_{пл}$) происходит расширение полимера со скоростью, превосходящей аналогичную скорость в застеклованном (кристаллическом) состоянии (α'_2). Условием же отнесения анализируемого полимера к данному типу является неравенство $\alpha'_2/\alpha_1 \geq 6$.

Определение количественного содержания кристаллической фракции в аморфно-кристаллическом полимере методом термомеханической спектроскопии основано на оценке величины суммарной термомеханической деформации в переходной области ТМК аморфного блока (H_∞) и деформации расширения при плавлении кристаллического полимера $H_{кр}$. При этом следует иметь в виду, что если первый тип деформации (пенетрация зонда) носит чисто локальный характер и не зависит от размера анализируемого образца, то в случае расширения при плавлении кристалла необходимо учитывать толщину образца. Следует сравнивать абсолютную термомеханическую деформацию H_∞ с удельной деформацией расширения $H_{кр}/H_o$, где H_o – толщина образца анализируемого полимера. Именно между этими величинами и установлена количественная взаимосвязь в работе [76]:

$$\varphi_{кр} = \frac{H_{кр}}{\sum H_i}.$$

На рисунке 28а приведена ТМК линейного моноблочного полимера. Аналогичную ТМК имеет полностью кристаллический хитозан – декарбоксилированный хитин – полисахарид животного происхождения. По данным ДСК, этот природный полимер практически полностью закристаллизован. Известна его молекулярная масса. Соотношение между α_1 и α_2 , измеренных из его ТМК, равно 10, что свидетельствует об его кристаллической структуре. Из физики

полимеров известно различие между закристаллизованным и застеклованным состояниями полимеров. Они отличаются степенью упорядоченности, а точнее, длиной полимерной цепи, на которую эта упорядоченность распространяется. Сравним теперь ТМК любого аморфного полимера с ТМК хитозана. Коэффициенты их линейного термического расширения в застеклованном и кристаллическом состояниях α_l и α_l^{kp} окажутся практически одинаковыми. Переход от застеклованного состояния к высокоэластическому аморфных полимеров, как и переход от кристаллического состояния к его плавлению у кристаллических происходит также однотипно – не при одной температуре, а в температурном интервале ΔT . И на этой стадии оба типа полимеров ведут себя одинаково.

Далее, с увеличением температуры у аморфного полимера начинается сегментальная релаксация, сопровождаемая разрушением межцепного взаимодействия между полимергомологами вплоть до перехода их в состояние последовательного течения – в порядке увеличения массы. У кристаллического полимера начинается плавление, т.е. нарушение межцепной упорядоченности или переход из состояния дальнего порядка в состояние ближнего порядка. Поскольку температура полимера повышается непрерывно, то фиксации этого состояния не происходит и полимер сразу переходит в режим уже сегментальной релаксации, как и в обычном аморфном полимере.

Таким образом, в кристаллическом полимере при плавлении в области стационарного расширения полимера коэффициент термического расширения $\alpha_{кр}$ значительно выше аналогичного коэффициента аморфного полимера. Это понятно, поскольку плавление кристаллического полимера сопровождается более интенсивным изменением свободного объема. При температуре в точке D' (рис. 28б) в уже аморфизованном полимере начинаются процессы пенетрационного деформирования, как и в обычном аморфном полимере. Рассчитанные молекулярно-массовые характеристики кристаллического хитозана были подтверждены независимым методом. Подтверждение этому же предположению получено и в работе [88], в которой методом ТМС исследовали молекулярно-топологическое строение полифурита-1000. В определенном температурном диапазоне это аморфно-кристаллический олигомер. Определив молекулярно-массовые характеристики фрагментов макромолекул в межузловых

цепях псевдосетки аморфного блока и линейных фрагментов в кристаллическом блоке, а также весовые доли обоих блоков, провели поблочное суммирование молекулярных масс по формулам усреднения. Оно дало довольно приличное соответствие полученных значений \overline{M}_n и \overline{M}_w аналогичным характеристикам, измеренным методом жидкостной хроматографии.

Таким образом, этот простой эксперимент убедительно демонстрирует возможности метода ТМС не только в анализе ММР кристаллических полимеров, но и топологически полиблочных. Молекулярно-топологический анализ большого количества линейных полимеров с различной химической структурой цепи и молекулярной массой позволил прийти к заключению, что метод ТМС дает достаточно корректную информацию о молекулярном строении полиблочных олигомеров, плеиномеров и жесткоцепных высокомолекулярных соединений. Гибкоцепные высокомолекулярные соединения могут быть молекулярно охарактеризованы лишь поблочно. А поблочное суммирование в предположении однократного пересечения фрагментами макромолекул всех топологических блоков может давать самую различную величину молекулярной массы в зависимости от степени топологического агрегирования. Причем, чем она выше, тем, естественно, ниже будут усредненные значения масс после поблочного суммирования.

2.3. РЕЛАКСАЦИОННОЕ И ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПО ДАННЫМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Древесное вещество можно представить как композиционный материал, состоящий из микроскопических, слоистых армированных трубок, ориентированных вдоль ствола; материалом «арматуры» служит целлюлоза, внедренная в лигнин-гемицеллюлозную матрицу [89, 90]. Пространственная структура матрицы является суперпозицией трех взаимопроникающих сеток:

- Н-сетки, образуемой лигнином и углеводами за счет водородных связей и сил физического взаимодействия;
- ЛУ-сетки, образуемой валентными связями между лигнином и гемицеллюлозами (в основном сложноэфирными связями между лигнином и полиуронидами);

- Л-сетки, образуемой трехмерной разветвленной структурой лигнина (включая лабиринтные структуры – механические зацепления сегментов разветвленных макромолекул).

В разных частях клеточной стенки состав матрицы неодинаков. В направлении от срединной пластинки к слою S_3 роль лигноуглеводной и лигнинной сеток уменьшается. По-видимому, в клеточной стенке протяженность Л- и ЛУ-сеток в поперечном направлении (вдоль условного радиуса волокна) ограничивается толщиной ламелл, а Н-сетки сохраняют непрерывность на границах ламелл за счет водородных связей между макромолекулами, находящимися на соприкасающихся поверхностях соседних ламелл. Эти детали структуры еще недостаточно изучены и нуждаются в уточнении. В целом Л-сетка ответственна в основном за жесткость матрицы, а Н- и ЛУ-сетка – за ее эластичность.

Из фрагментарных литературных данных по исследованию термомеханических свойств древесины следует, что матрицу необработанной древесины нельзя относить к многофазным системам, так как у древесины отсутствуют температурные переходы, характерные для выделенных компонентов. Для сухой древесины (береза и тополь) найден только один температурный переход при 234°C (предполагается, что это температура начала деструкции цепи). Для сухой непропаренной и пропаренной древесины всех пород явно выделяется только переход при 230–240°C, который исследователи связывают с процессом расстекловывания целлюлозы [91–93].

Увлажнение целлюлозы сопровождается проникновением воды в аморфные области. В результате пластификации температура стеклования резко снижается. При относительной влажности около 30%, соответствующей точке насыщения, целлюлоза уже при комнатной температуре проявляет свойства аморфно-кристаллического полимера в высокоэластическом состоянии [94].

По оценкам разных исследователей, лигнин в сухой древесине имеет температуру стеклования, от 130 до 190°C, а во влажной древесине при точке насыщения – от 70 до 120°C. Термомеханические свойства межклеточного вещества имеют характерные признаки аморфного полимера с разветвленной трехмерной формой макромолекул. Нагреванием до температуры выше 170°C можно перевести влажный нативный лигнин в вязкотекучее состояние.

Лигнин и гемицеллюлозы клеточной стенки образуют лигноуглеводный комплекс (ЛУК), релаксационные свойства которого более типичны для макросетчатых полимеров [94]. Достоверная информация о температуре стеклования ЛУК отсутствует, а ряд косвенных данных позволяет предположить, что во влажной древесине при температуре выше комнатной (вплоть до начала термического разложения) ЛУК находится в высокоэластическом физическом состоянии.

2.3.1. Релаксационное и фазовое состояния древесины осины, лигнина и целлюлозы по данным термомеханической спектроскопии

2.3.1.1. Анализ термомеханической кривой древесины

В отличие от топологической структуры древесины, в естественном состоянии имеющей аморфное, псевдосетчатое строение и анизотропную структуру в объеме, механически измельченная древесина имеет аморфно-кристаллическое строение с содержанием кристаллической фракции порядка 90 вес% [99]. Необходимо обратить еще раз внимание на то, что подготовка образцов к исследованию обязательно должна проводиться в одинаковых условиях. Это позволит проводить сравнение материалов между собой и делать сопоставимые выводы.

На рисунке 29 приведена термомеханическая кривая (ТМК) образца древесины осины, далее по тексту будет употребляться термин «древесина» [95].

Аморфная часть структуры находится в **застеклованном состоянии** вплоть до температуры $T_c = -9^\circ\text{C}$. Тепловое расширение застеклованной полимерной матрицы древесины характеризуется коэффициентом линейного термического расширения (сжатия), равного $\alpha_1 = 7,54 \cdot 10^{-5} \text{ град.}^{-1}$

В точке *B* (T_c) начинается термомеханическое **деформирование аморфной части** матрицы, находящейся в **высокоэластическом состоянии**. Деформирование является результатом непрерывного снижения модуля сетки (с ростом температуры) при последовательном переходе в «золь» – состояние полимерных макромолекул или их фрагментов (в порядке увеличения молекулярной массы полимер-гомологов).

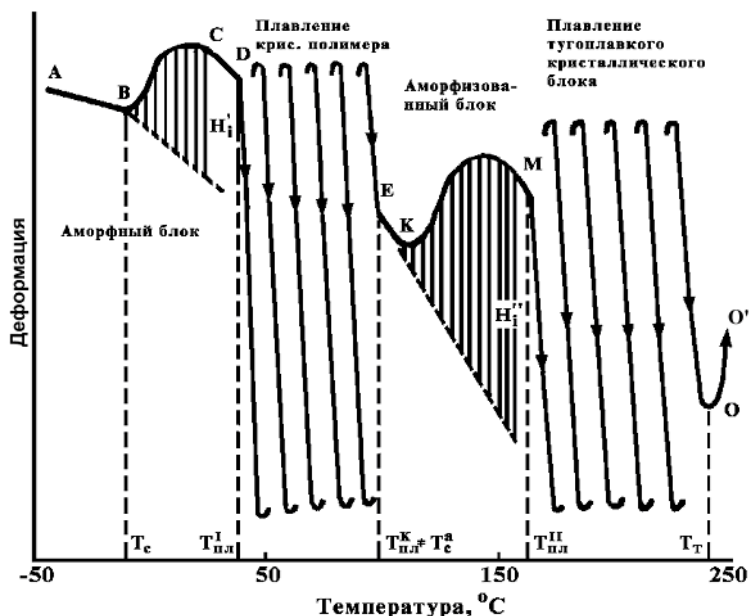


Рис. 29. Термомеханическая кривая древесины осины

Кривая BC , огибающая все деформационные скачки, представляет собой переходную область ТМК. Приращение деформации (ΔH_i) при любой температуре (T_i) в переходной области пропорционально весовой доле гомологов, достигших состояния молекулярного течения, а их молекулярная масса пропорциональна $\Delta T = T_i - T_c$.

В точке C завершается процесс накопления деформации, и полимер переходит в состояние **плато высокоэластичности**. В этом состоянии расширение полимера происходит за счет увеличения в нем геометрического свободного объема (V_f) и характеризуется коэффициентом линейного термического расширения $\alpha_2 = 27,1 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. Рассчитанное из данных α_1 , α_2 и T_c , значение $V_f = 0,155$, характеризует **аморфную фракцию** древесины как **жесткоцепный полимер**, а полученное отношение α_2 к α_1 , равное 3,6, является главным критерием аморфности фракции ($\alpha_2 / \alpha_1 < 6$).

В точке D начинается процесс интенсивного накопления деформации расширения полимера, характерного для процессов **плавления его кристаллической фракции** с $\alpha_3 = 450 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ и

$T_{пл}' = 37^\circ\text{C}$ (отношение α_3/α_2 , значительно превышает по величине соотношение α_3/α_1). Функцию «узлов» разветвления в структуре аморфного блока выполняют кристаллиты, поскольку псевдосетчатая структура аморфной фракции создается проходными макромолекулами, не вошедшими в кристаллический блок. Процесс плавления закристаллизованных фрагментов макромолекул древесины наблюдается до 74°C (точка E).

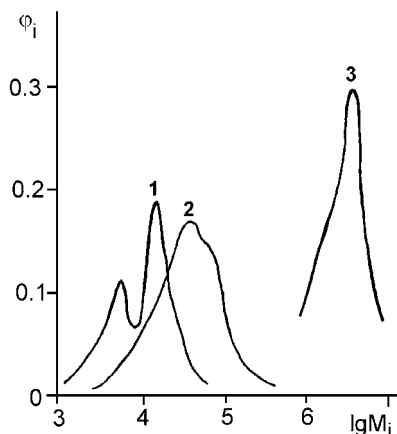
При дальнейшем повышении температуры образца скорость накопления деформации расширения резко снижается, происходит аморфизация макромолекул в состоянии «размораживания» сегментальной подвижности (прямая EK – плато высокоэластичности). Псевдосетчатая структура аморфизованного кристаллического полимера начинает последовательно переходить в состояние «молекулярного течения» межузловых гомологов этой фракции (в точке K). Переходная область ТМК, как и у чисто аморфного блока, ограничена кривой KM . Анализ кривой KM дает информацию о параметрах ММР макромолекул кристаллического блока.

«Узлами» разветвления в псевдосетчатой структуре аморфизованного блока являются более термостойкие кристаллические структуры с температурой начала плавления, равной 159°C ($T_{пл}''$). Плавление этого блока продолжается вплоть до температуры $T_f = 234^\circ\text{C}$ (точка O), выше которой начинается процесс молекулярного течения полимерной матрицы древесины (кривая OO^1).

Переходная область аморфной и аморфизованной фракций (кривые BC и KM соответственно) – это псевдоинтегральные функции ММР входящих в их структуры фрагментов макромолекул. Усредненные молекулярные характеристики, рассчитанные по этим кривым, имеют следующие значения: $\overline{M}_n' = 13,5 \cdot 10^3$, $\overline{M}_w' = 18,2 \cdot 10^3$, ($K' = 1,35$), $\overline{M}_n'' = 46,9 \cdot 10^3$, $\overline{M}_w'' = 64,3 \cdot 10^3$, ($K'' = 1,37$) (соответственно для аморфной и аморфизованной фракций).

Высокотемпературный кристаллический блок имеет $\overline{M}_n = 2,80 \cdot 10^6$ и $\overline{M}_w = 3,30 \cdot 10^6$ ($K = 1,18$). Функции ММР в аморфном и обоих кристаллических блоках, нормированные каждая к единице, приведены на рисунке 30.

Рис. 30. Функции ММР аморфного (1), аморфизованного (2) и тугоплавкого кристаллического (3) блоков



Таким образом, метод ТМС позволяет зафиксировать для древесины пять T_n при **–9, 37, 74, 159, 234°C**. С использованием других методов для древесины фиксируют, как правило, не более одного–трех T_n .

T_n могут быть обусловлены разрывом слабых Н-связей и колебаниями освободившихся ОН-групп лигнина, гемицеллюлоз, целлюлозы, заторможенным движением сегментов макромолекул компонентов, плавлением лигнина, гемицеллюлоз, целлюлозы. Ниже приведены результаты термомеханических исследований отдельных компонентов: целлюлозы и лигнина, выделенных из описанной выше древесины осины. Лигнин выделяли по методу Пеппера в модификации Чудакова, а целлюлозу – методом Кюршнера–Хоффера [53, 96].

2.3.1.2. Анализ термомеханической кривой лигнина

Термомеханическая кривая лигнина приведена на рисунке 31 [97]. В диапазоне от -100 до 150°C с повышением температуры полимера наблюдается непрерывный переход всех трех состояний его аморфного блока, начиная, естественно, со стеклообразного и заканчивая областью плато высокоэластичности псевдосетчатой структуры. Расширение в застеклованном состоянии (прямая AB) происходит с постоянной скоростью, равной коэффициенту линейного термического расширения $\alpha_l = 9,01 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. При температуре в точке B ($T_c = -46^\circ\text{C}$) изменяется скорость теплового расширения полимера (дилатометрическая прямая BB'), при этом одновременно проявляется противоположно направленный деформационный процесс термомеханического (пенетрационного) деформирования.

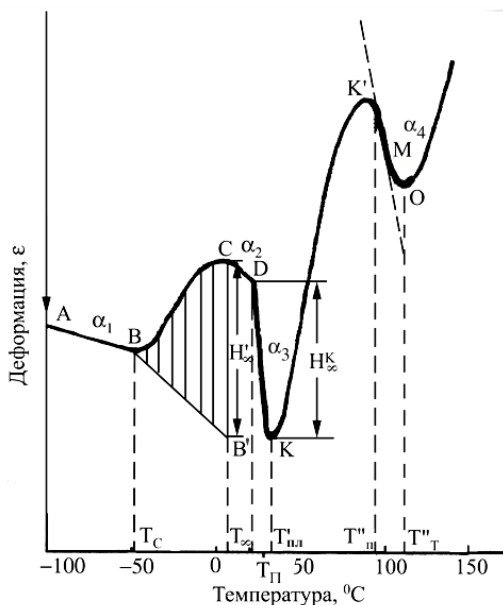


Рис. 31. ТМК диоксан-лигнина древесины осины

Деформирование происходит за счет снижения модуля физической сетки при переходе всех межузловых гомологов псевдосетки аморфного блока (начиная с самых коротких, длиной в сегмент Куна) в состояние течения.

При температуре в точке C (T_α) заканчивается снижение модуля нагруженного полимера переходом в состояние течения самого высокомолекулярного гомолога. Огибающая всех деформационных скачков в температурной области $T_c - T_\alpha$ формирует переходную область ТМК лигнина (кривая BC), которая, согласно теории ТМС, является псевдоинтегральной кривой ММР межузловых цепей аморфного блока.

Рассчитанные усредненные молекулярные параметры сетки аморфного блока равны: $\overline{M}_{cn} = 0,60 \cdot 10^3$, $\overline{M}_{cw} = 0,83 \cdot 10^3$, $K = 1,88$.

Псевдосетчатая структура аморфного блока сформирована «узлами разветвления» физической природы, основу которых составляют ориентированные фрагменты макромолекул лигнина. Степень этой ориентации становится определенной после оценки

скорости расширения полимера после завершения процесса деформирования в области плато высокоэластичности (прямая СД). Скорость этого расширения характеризуется коэффициентом линейного термического расширения $\alpha_2 = 51,50 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. Величина свободного объема $V_f = 3(\alpha_2 - \alpha_1) T_c = 0,289$ при $T_c = -46^\circ\text{C}$ характерна для жесткоцепного полимера с ограниченной подвижностью межузловых цепей блока.

В точке Д ($T'_{nl} = 19^\circ\text{C}$) на ТМК лигнина наблюдается резкое увеличение скорости его расширения – $\alpha_3 = 208,3 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. Величина $\alpha_3/\alpha_1 = 23,1 \gg 6$, что является критерием отнесения процесса расширения в области кривой ДК к плавлению закристаллизованных фрагментов макромолекул лигнина, являющихся «узлами разветвления» для псевдосетчатой структуры аморфного топологического блока лигнина. Плавление низкоплавкой кристаллической модификации, начавшееся при T'_{nl} , завершается переходом ее в состояние течения (кривая К'К). Это состояние продолжается до температуры в точке М, выше которой вновь наблюдается процесс расширения со скоростью выше критической $\alpha_4/\alpha_1 > 6$ ($\alpha_4 = 185,0 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$). Это плавится вторая высокотемпературная кристаллическая модификация с $T''_{nl} = 90^\circ\text{C}$. Процесс течения самого низкомолекулярного закристаллизованного фрагмента начинается при 104°C , а самого высокомолекулярного – при $T_f = 108^\circ\text{C}$.

Молекулярно-массовые характеристики закристаллизованных фрагментов макромолекул любой природы рассчитываются из тех же соотношений, что и у застеклованных макромолекул: для низко- и высокоплавкой модификации они равны соответственно $M_n^{*kp} = 1580$, $M_w^{*kp} = 5010$, $M_n^{''kp} = 5010$, $M_w^{''kp} = 10000$ с полидисперсностью $K' = 3,17$ и $K'' = 2,0$.

Весовое соотношение фрагментов макромолекул лигнина, организованных в различные топологические блоки, определяется из сопоставления суммарной термомеханической деформации в каждом из блоков: для аморфного и обеих кристаллических модификаций составляет 0,14 : 0,47 : 0,39 соответственно.

2.3.1.3. Сравнительная характеристика свойств древесины, целлюлозы и лигнина

Термомеханические кривые целлюлозы, так же как лигнина и древесины имеют вид, характерный для полимеров аморфно-кристаллического строения.

Целлюлоза имеет аморфно-кристаллическое строение. Весовая доля аморфной фазы – 0,22, причем она состоит из двух фракций с $T_c = -27^\circ\text{C}$ (0,13) и $T_c = 135^\circ\text{C}$ (0,09). В кристаллической фазе зафиксирована низкоплавкая фракция с весовой долей 0,72.

Аморфная доля в лигнине составляет 0,14. Две кристаллические фракции с $T_{nl} = 19^\circ\text{C}$ и $T_{nl} = 90^\circ\text{C}$ имеют весовые доли 0,47 и 0,39 соответственно.

Псевдосетчатая структура аморфного блока лигнина сформирована «узлами разветвления» физической природы, основу которых составляют ориентированные фрагменты макромолекул лигнина – кластеры. Аморфное состояние лигнина характеризуется величиной свободного геометрического объема $V_f = 0,289$, что позволяет отнести его к жесткоцепным полимерам с ограниченной подвижностью межузловых цепей блока.

Ниже, в таблице 11, приведены молекулярно-релаксационные характеристики образцов древесины, лигнина и целлюлозы, выделенных из нее.

Судя по литературным данным [98], и данным, полученным для компонентов древесины методом ТМС, переход при -9°C в древесине, очевидно, обусловлен заторможенными колебаниями боковых цепей лигнина (-46°C) и целлюлозы (-27°C), связанных в лигноуглеводную матрицу (табл. 11).

Переходы при $25\text{--}37^\circ\text{C}$ Горинг с соавторами [92] объясняют разрывом слабых Н-связей и началом ротационных колебаний освободившихся ОН-групп. Этот переход был установлен для лигнина, гемицеллюлоз, целлюлозы. Переход при $37\text{--}74^\circ\text{C}$, установленный методом ТМС для древесины осины – это T_{nl} низкотемпературного кристаллического блока. В данный температурный интервал входят температуры плавления целлюлозы и лигнина. Низкотемпературный кристаллический блок структуры целлюлозы характеризуется $T_{nl} = 11^\circ\text{C}$ ($T_f = 33^\circ\text{C}$), лигнина – $T_{nl} = 19^\circ\text{C}$ ($T_f = 42^\circ\text{C}$).

Таблица 11. Молекулярно-релаксационные характеристики образцов древесины, лигнина и целлюлозы

Характеристики полимеров	Древесина осины	Лигнин	Целлюлоза
Низкотемпературный аморфный блок			
$T_g, ^\circ\text{C}$	-9	-46	-27
$\alpha_1 \cdot 10^5 \text{ град}^{-1}$	7,54	9,01	5,60
$\alpha_2 \cdot 10^5 \text{ град}^{-1}$	27,1	51,5	29,41
V_f	0,155	0,289	0,176
$\overline{M}_{cn} \cdot 10^3$	13,5	0,60	0,53
$\overline{M}_{cw} \cdot 10^3$	18,2	0,83	0,71
K	1,35	1,38	1,34
φ_a	0,10	0,14	0,13
Высокотемпературный аморфный блок			
$T_g, ^\circ\text{C}$			135
$\alpha_1 \cdot 10^5 \text{ град}^{-1}$			—
$\alpha_2 \cdot 10^5 \text{ град}^{-1}$			20,23
V_f			—
\overline{M}_n			1226,7
\overline{M}_w			2733,0
K			2,23
φ_a			0,09
T_f			230
Кристаллический блок 1			
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	37–74	19	11
$T_f, ^\circ\text{C}$		33	42
$\alpha_3 \cdot 10^5 \text{ град}^{-1}$	450	208,3	113,2
\overline{M}_n		1,58	39,8
\overline{M}_w		5,01	39,8
K		3,17	1,0
φ		0,47	0,72
Кристаллический блок 2			
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	159	90	
$T_f, ^\circ\text{C}$	234	108	
$\alpha_4 \cdot 10^5 \text{ град}^{-1}$		185	
$\overline{M}_n^{кр}$	$28 \cdot 10^5$	5,01	
$\overline{M}_w^{кр}$	$33 \cdot 10^5$	10,0	
K	1,18	2,0	
$\varphi_{кр}^1 + \varphi_{кр}^2$	0,90	0,39	

Кристаллический высокотемпературный блок лигнина плавится при $T_{nl} = 90^{\circ}\text{C}$ и $T_f = 108^{\circ}\text{C}$. Переход при $80\text{--}108^{\circ}\text{C}$ Горинг объясняет заторможенным движением сегментов макромолекул лигнина. Таким же образом можно объяснить и переход при 74°C , зафиксированный для древесины осины.

Целлюлоза, выделенная из древесины осины, характеризуется аморфно-кристаллическим строением, причем аморфная фаза имеет **диффузное** строение. Высокотемпературный аморфный блок характеризуется $T_f = 230^{\circ}\text{C}$ и имеет $T_{nl} = 135^{\circ}\text{C}$. Таким образом, T_n в области 234°C , найденный для древесины методом ТМС – это область, в которой начинается скорее всего молекулярное течение макромолекул целлюлозы.

Литературные данные по T_n гемицеллюлоз различны: $180\text{--}181^{\circ}\text{C}$ для древесины сосны [91]; $167\text{--}170^{\circ}\text{C}$ - для древесины березы [93], у изолированных гемицеллюлоз, содержащих ацетильные группы, T_n равен 148°C . Высокотемпературный аморфный блок целлюлозы по данным ТМС плавится при $T_{nl} = 135^{\circ}\text{C}$. Таким образом, очевидно, что T_n при 159°C в древесине скорее всего обусловлен размягчением целлюлозы и гемицеллюлоз.

2.3.2. Характеристика релаксационного и фазового состояния древесины, подвергнутой механообработке

Метод ТМС позволяет выявить тонкие изменения в релаксационном и фазовом состоянии древесины после механообработки [95].

Механообработка древесины приводит к значительным изменениям ее молекулярной и топологической структуры. С помощью метода ТМС установлены значительные отличия в соотношении кристаллических и аморфных фракций исходной и механообработанной древесины и температуры плавления кристаллических модификаций (табл. 12). Так, механообработка в виброцентробежной мельнице с шарами в качестве мелющих тел и в планетарной мельнице сопровождается появлением новых кристаллических модификаций и полным исчезновением аморфной фракции в структуре древесины.

Таблица 12. Характеристика структуры измельченной древесины осины

Исходная древесина осины (ДО)*	Аморфно-кристаллический полимер соотношение аморфной и кристаллической фракций: 0,19 : 0,81
ДО, механообработанная на планетарной мельнице в течение 2 мин	Кристаллический полимер, содержит 2 типа кристаллических структур: $T_{пл}^1 = 54^\circ\text{C}$, $T_{пл}^2 = 198^\circ\text{C}$
ДО, механообработанная на виброцентробежной мельнице с шарами в течение 10 мин	Аморфно-кристаллический полимер (соотношение фракций 0,18 : 0,82), содержит 2 типа кристаллических структур: $T_{пл}^1 = 37^\circ\text{C}$, $T_{пл}^2 = 197^\circ\text{C}$
ДО, механообработанная на виброцентробежной мельнице с цилиндрами в течение 10 мин	Аморфно-кристаллический полимер, соотношение аморфной и кристаллической фракций: 0,37 : 0,63

Примечание – подготовка всех образцов к испытанию одинаковая

На рисунке 32 приведена термомеханическая кривая образца древесины, измельченного на планетарной мельнице, которая характерна для кристаллического полимера ($\alpha_2/\alpha_1 > 10$). Коэффициент линейного термического расширения ($\alpha_1 = 5,95 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$) является величиной одного порядка с аналогичным параметром в аморфном блоке образца исходной древесины.

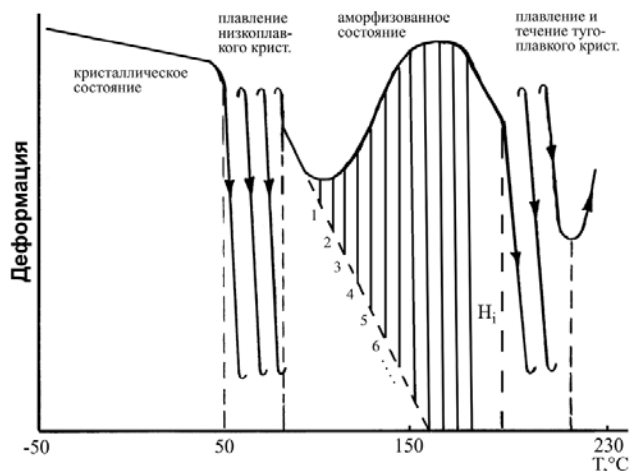


Рис. 32. Термомеханическая кривая образца древесины осины, измельченного в планетарной мельнице в течение 2 мин

При плавлении полимерных кристаллов ($T_{пл}^I = 49^\circ\text{C}$) начинается интенсивное накопление деформации расширения со скоростью $\alpha_2 = 80 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. Завершается этот процесс при 85°C аморфизацией расплавленного полимера с последующим (при повышении температуры) переходом в характерное для этой фракции состояние термомеханического высокоэластического деформирования и выходом в область плато высокоэластичности (при повышении эластичности).

Аморфизованная полимерная фракция имеет псевдосетчатую структуру, «узлами» сетки которой являются кристаллические фрагменты с $T_{пл}'' = 198^\circ\text{C}$, более высокой, как и у исходной древесины [99]. Выше этой температуры вновь наблюдается увеличение скорости накопления деформации расширения – плавление полимерных кристаллов, которое завершается при 240°C переходом в режим молекулярного течения.

Молекулярно-массовые характеристики фрагментов макромолекул в обоих кристаллических блоках равны соответственно:

$$\overline{M}_{cn}' = 2,14 \cdot 10^5, \overline{M}_{cw}' = 3,0 \cdot 10^5, \text{ и } K' = 1,40; \overline{M}_{cn}'' = 1,1 \cdot 10^6,$$

$$\overline{M}_{cw}'' = 1,4 \cdot 10^6 \text{ и } K'' = 1,27.$$

Весовое соотношение между блоками составляет $0,64 : 0,36$.

Если сопоставить молекулярно-топологическое строение полимерной матрицы древесины осины после механообработки в разных мельницах (сконструированы и изготовлены в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН), то можно сделать ряд выводов.

При измельчении древесины в планетарной мельнице увеличивается общая степень кристалличности матрицы, изменяется весовое соотношение между кристаллическими структурами и молекулярными параметрами фрагментов цепей, их составляющих.

Метод ТМС позволяет зафиксировать изменения в структуре древесины даже в случае незначительного различия в продолжительности механообработки.

Рассмотрим это на примере древесины, обработанной в виброцентробежной мельнице (ВЦМ) с шарами в качестве мелющих тел в течение 10 и 20 мин.

Образец древесины, измельченный в течение 10 мин, имеет аморфно-кристаллическое строение с двумя кристаллическими модификациями с $T_{пл}' = 37^\circ\text{C}$ (у исходной древесины 37°C) и

$T_{лн}'' = 197^{\circ}\text{C}$ (у исходной древесины 159°C). Молекулярное течение образца начинается при $T_f = 233^{\circ}\text{C}$ (у исходной древесины 234°C). Легкоплавкая кристаллическая модификация имеет молекулярную массу порядка $723,0 \cdot 10^3$, а тугоплавкая – $716,0 \cdot 10^3$.

Сегментальная релаксация цепей аморфного блока начинается при $T_c = -43^{\circ}\text{C}$ (у исходной древесины -9°C). Коэффициенты термического расширения в стеклообразном и высокоэластическом состояниях равны соответственно $\alpha_1 = 3,64 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ (у исходной древесины – $\alpha_1 = 7,54 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$) и $\alpha_2 = 22,64 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ (у исходной древесины $\alpha_2 = 27,1 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$). Свободный геометрический объем – 0,131, что характерно для жесткоцепного полимера с затрудненной подвижностью макромолекул.

Весовое содержание туго- и легкоплавкой кристаллических модификаций и аморфного блока соотносится как 0,25 : 0,57 : 0,18.

Молекулярная масса межузловых цепей в псевдосетке аморфного блока равна: $\overline{M}_{cn} = 13,55 \cdot 10^3$, $\overline{M}_{cw} = 18,93 \cdot 10^3$ и $K = 1,40$. Функция ММР унимодальна, симметрична.

Образец древесины после механообработки в ВЦМ в течение 20 мин (рис. 33), в отличие от исходной древесины и образца, механообработанного в ВЦМ в течение 10 мин, имеет аморфно-кристаллическую, моноблочную для каждого типа структуру.

У анализируемого образца на этапе молекулярного течения при температуре около 140°C начинается процесс термодеструкции с появлением разветвленности или даже сшивания, которые приостанавливают течение. Оно возобновляется вновь уже при температуре 224°C .

Сегментальная релаксация цепей аморфного блока начинается при $T = 0^{\circ}\text{C}$, что свидетельствует о значительном снижении гибкости цепей по сравнению с исходным и подвергнутым механообработке в течение 10 мин образцами древесины.

Расширение аморфной фракции полимера в застеклованном и высокоэластическом состояниях происходит со скоростью, равной соответственно $\alpha_1 = 4,20 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ и $\alpha_2 = 12,50 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$, что предопределено геометрическим свободным объемом $V_f = 0,068$. Эта величина характерна для плотно упакованной структуры, приближающейся к кристаллическому состоянию.

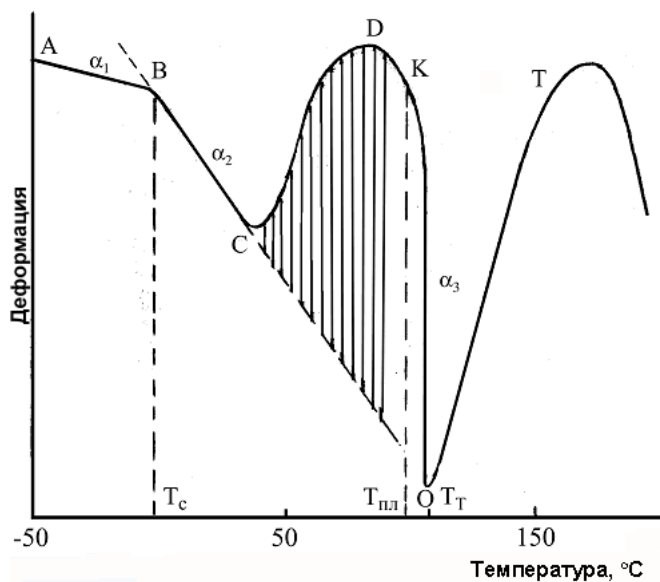


Рис. 33. Термомеханическая кривая образца древесины осины, обработанного в виброцентробежной мельнице в течение 20 мин

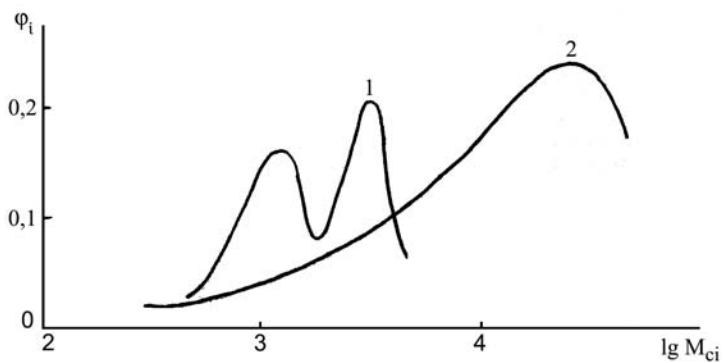


Рис. 34. Функции ММР цепей в низко- (1) и высокотемпературном (2) аморфном блоках образца древесины осины, измельченного в виброцентробежной мельнице в течение 20 мин

Закристаллизованные фрагменты макромолекул полимера начинают плавиться при 61°C, переходя в состояние молекулярного течения при $T_f = 81^\circ\text{C}$. Весовое соотношение между кристаллической и аморфной фракциями равно 0,83 : 0,17. Функции молекулярно-массового распределения цепей в обеих фракциях приведены на рисунке 34, а усредненные молекулярные характеристики цепей в кристаллических и аморфных блоках равны соответственно

$$\begin{aligned}\bar{M}_n &= 3,85 \cdot 10^3; & \bar{M}_{cn} &= 2,24 \cdot 10^3; & K &= 4,2; \\ \bar{M}_{cw} &= 16,3 \cdot 10^3; & \bar{M}_{cw} &= 2,92 \cdot 10^3; & K &= 1,3.\end{aligned}$$

2.3.3. Релаксационное и фазовое состояние модифицированной древесины с термопластичными свойствами

Известны химические реакции древесины, которые сопровождаются образованием продуктов, обладающих термопластичными свойствами и растворимых в органических растворителях. Такие свойства характерны для производных с гидрофобными заместителями вместо гидроксильных групп в компонентах древесины – целлюлозе, гемицеллюлозах, лигнине. Метод ТМС является довольно информативным для определения релаксационных параметров, фазового состояния и молекулярных характеристик такого типа производных. Рассмотрим это на примерах образцов бензилированной [100, 101] и ацилированной древесины [102, 103].

Бензилирование древесины осины в течение 2 ч существенно изменяет строение ее полимерной матрицы, о чем свидетельствует наличие только двух температурных переходов на ТМК продуктов бензилирования. Продукт бензилирования имеет T_n при 39°C (плавление) и 125°C (течение) (рис. 35). Температурный переход при 39°C, очевидно, обусловлен разрывом слабых Н-связей и колебаниями освободившихся ОН-групп. Переход при 125°C – размягчение бензилированных гемицеллюлоз, лигнина, целлюлозы.

Полностью исчезает аморфная фракция полимера, которая была обнаружена в исходной древесине. При практически **100% кристалличности** продукта бензилирования существенно повысилась однородность фазового состава – из диблочной структура трансформировалась в моноблочную. Коэффициенты линейного термического расширения в закристаллизованном состоянии и состоянии плавления кристаллов равны соответственно $\alpha_1 = 12,5 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ и $\alpha_2 = 233 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ (отношение $\alpha_2/\alpha_1 \gg 10$, свидетельствует о кристаллическом состоянии).

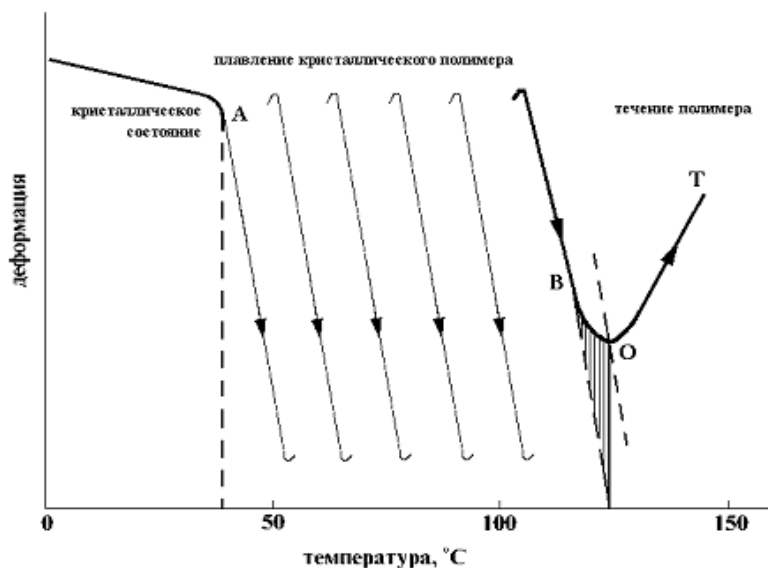


Рис. 35. ТМК древесины, бензилированной в течение 2 ч

Увеличение продолжительности бензилирования до 8 ч повышает глубину модифицирующего воздействия, проявляющуюся в некотором нарушении регулярности структуры цепи и в связи с этим появлением небольшой доли аморфной фракции. Коэффициенты линейного термического расширения в застеклованном и высокоэластическом состояниях и соответствующей величине температуры стеклования дают величину геометрического свободного объема, равную $V_f = 0,098$, присущую **гибкоцепному полимеру**.

Древесина, подвергавшаяся бензилированию в течение 8 ч, имеет аморфную фракцию с температурой стеклования -15°C (весовая доля 0,06) и кристаллическую фракцию (весовая доля 0,94) с $T_{nl} = 71^{\circ}\text{C}$ и переходит в режим молекулярного течения при 124°C (рис. 36). Расширение кристаллического полимера при плавлении происходит со скоростью $\alpha_3 = 240 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. Это свидетельствует о том, что все компоненты древесины бензилируются и размягчаются при низких температурах. Продукты термопластичны и однородны, что подтверждается их высокой растворимостью в органических растворителях.

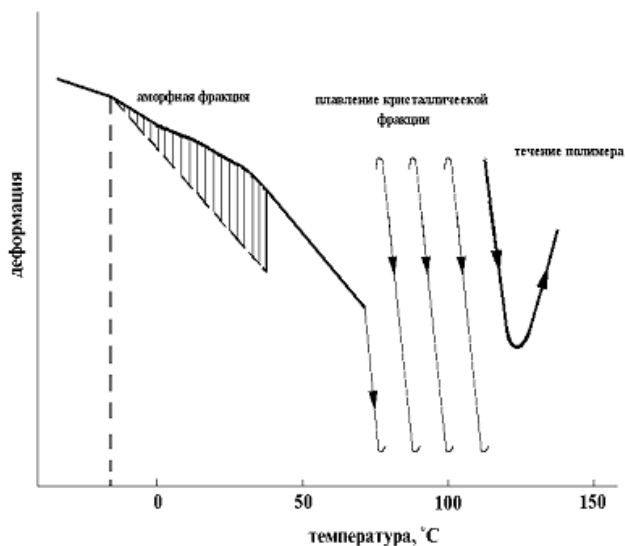


Рис. 36. ТМК древесины, бензилированной в течение 8 ч

Ацилированная древесина представляет собой высокополимерную композицию сложных эфиров целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз, содержащих в своем составе остатки уксусной и масляной кислот. ТМК этого продукта типична для линейного полимера аморфной структуры с температурой стеклования $T_c = 44^\circ\text{C}$ и более низкой гибкостью цепей по сравнению с образцом исходной древесины (рис. 37). Процесс расширения полимера в застеклованном состоянии характеризуется коэффициентом линейного термического расширения $\alpha_1 = 11,08 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. При температуре в точке В на ТМК появляется термомеханическая (пенетрационная) деформация, характерная для стадии размораживания сегментальной подвижности и завершающая стадию накопления высокоэластического деформирования со скоростью $\alpha_2 = 67,5 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ (прямая АВ).

При температуре в точке В самые низкомолекулярные полимергомологи с молекулярной массой, пропорциональной $\Delta T = T_c - T_i$, переходят в «золь»-состояние, а вызванное этим снижение модуля физической сетки приведет к приращению термомеханической деформации ΔH_i . При дальнейшем росте температуры образца все высокомолекулярные гомологи, достигая такого состояния, формируют переходную область его ТМК как огибающей деформационных приращений за счет всех присутствующих в полимере гомологов.

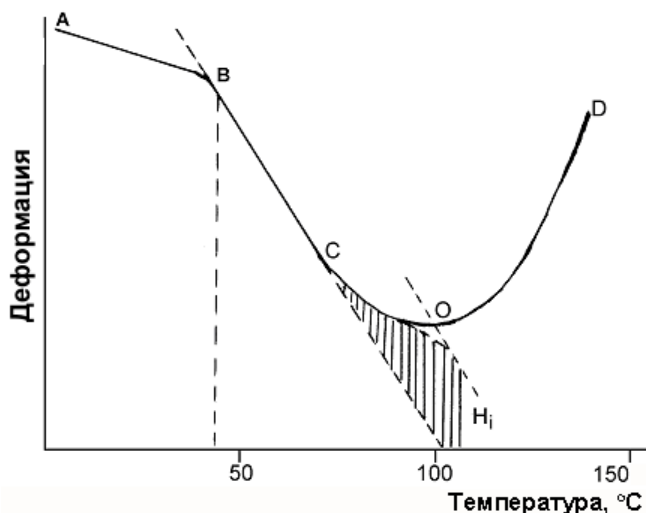


Рис. 37. ТМК смешанного ацетата-бутирата древесины

В точке *O* начинается процесс молекулярного течения полимера. Температура начала молекулярного течения данной полимерной композиции равна 113°C.

Геометрический свободный объем равен $V_f = 0,53$. Эта величина неестественно велика для аморфного полимера. К тому же на пределе возможного находится и соотношение между α_2 и α_1 . Величина этого отношения, равная 6–7, является пороговой при отнесении полимера к аморфному или кристаллическому состояниям. Ацетат-бутират древесины имеет промежуточный тип структуры, так называемый псевдокристаллический.

Таким образом, на термомеханической кривой ацетата-бутирата древесины зафиксировано только два T_n : при 44 и 113°C, что значительно отличает его от исходной древесины (в древесине кристаллический высокотемпературный блок переходит в состояние молекулярного течения только при 234°C). Низкое значение температуры текучести (113°C) свидетельствует о высокой степени пластифицирования древесины при введении ацильных групп в макромолекулы ее отдельных компонентов.

2.3.4. Фазовое и релаксационное состояния карбоксиметилпроизводных древесины по данным термомеханической спектроскопии

2.3.4.1. Анализ термомеханической кривой продуктов карбоксиметилирования в суспензионной среде

Фазовое и релаксационное состояние полимеров или высокомолекулярных композиций, их молекулярные характеристики определяются природой растворителя, в котором проводится их синтез [104–106]. Рассмотрим это на примере реакции карбоксиметилирования древесины в различных органических растворителях. Продукты реакции – высокомолекулярные композиции, состоящие из карбоксиметилэфиров целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина и содержащие незначительные количества незамещенных компонентов, о чем косвенно можно также судить по ТМК. Сравнительный анализ показал, что продукты со схожим фазовым и релаксационным состояниями образуются в растворителях, относящихся к одной группе, согласно их классификации.

Фазовое состояние и релаксационные характеристики древесины, карбоксиметилированной в среде диоксана, четыреххлористого углерода, ацетона, имеют сходное строение [106].

Карбоксиметилдревесина, полученная в CCl_4 , – это полимерная композиция аморфно-кристаллического строения (рис. 38). Весовая доля аморфной фазы – 0,02. В кристаллической фазе зафиксированы низкоплавкая и высокоплавкая фракции с весовыми долями 0,63 и 0,35 соответственно. Псевдосетчатая структура аморфного блока характеризуется $T_c = -35^\circ\text{C}$, коэффициентом линейного термического расширения в стеклообразном состоянии (прямая AB) $\alpha_1 = 3,28 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$, и следующими молекулярно-массовыми характеристиками: $\overline{M}_{cn} = 0,76 \cdot 10^3$, $\overline{M}_{cw} = 1,01 \cdot 10^3$, $K = 1,32$. «Узлами сетки» являются закристаллизованные фрагменты цепей с температурами плавления, равными -5 , -28 , -61°C . Коэффициент линейного термического расширения $\alpha_3 = 184,3 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. Отношение $\alpha_3/\alpha_1 \gg 10$ – критерий классификации фазы как кристаллической. Плавление переходит в молекулярное течение составляющих их звеньев с молекулярной массой $\overline{M}'_{kp} = 125,9 \cdot 10^3$.

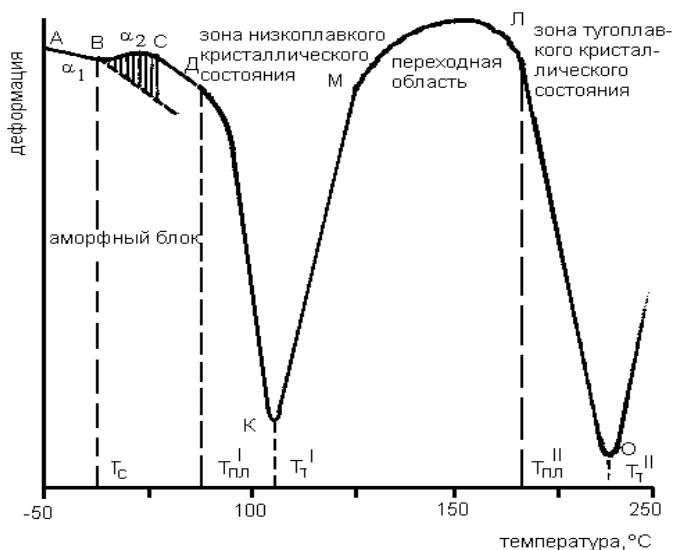


Рис. 38. Термомеханическая кривая продукта карбоксиметилирования древесины в среде CCl_4

Температура плавления высокотемпературного кристаллического блока равна 184°C , коэффициент линейного термического расширения $\alpha_3 = 184,3 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$, $\overline{M}_{кр}'' = 316,2 \cdot 10^3$.

При $T_f = 226^\circ\text{C}$ весь полимер ведет себя как расплав, а усредненная по всем фракциям молекулярная масса равна $\overline{M}_w = 0,02 \cdot 10^3 + 0,63 \overline{M}_{кр}'' = 170 \cdot 10^3$.

Карбоксиметилдревесина, полученная в среде диоксана, — это полимерная композиция аморфно-кристаллического строения с весовыми долями 0,19 и 0,81 соответственно. Псевдосетчатая структура аморфного блока характеризуется $T_c = -27^\circ\text{C}$, $\alpha_1 = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$, $\alpha_2 = 22,3 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. Отношение $\alpha_2/\alpha_1 = 4,7 < 6$ — критерий аморфности фазы.

«Узлы сетки» — кристаллические фрагменты с $T_{пл} = 17^\circ\text{C}$, с коэффициентом линейного термического расширения при плавлении, равном $\alpha_3 = 50 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ ($\alpha_3/\alpha_1 > 10$), молекулярно-массовыми

характеристиками фрагментов $\overline{M}_n = \overline{M}_w = 100 \cdot 10^3$. Температура начала течения расплава 49°C, завершение течения расплава 158°C, переход в область плато высокоэластичности с коэффициентом линейного термического расширения $\alpha_3 = -3,62 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$.

Карбоксиметилдревесина, полученная в среде ацетона – это полимерная композиция аморфно-кристаллического строения (рис. 39). Аморфная фаза проходит через все три релаксационных состояния. Эти же состояния выявлены для кристаллической фазы. Весовая доля аморфной фракции – 0,14, релаксационные и молекулярно-массовые характеристики – $T_c = -59^\circ\text{C}$, $\alpha_1 = 4,64 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$, $\alpha_2 = 12,71 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$, $V_f = 0,052$; $\overline{M}_{cn} = 15,2 \cdot 10^3$, $\overline{M}_{cw} = 21,8 \cdot 10^3$, $K = 1,44$.

«Узлы сетки» – кристаллические фрагменты с проходящими через них межузловыми цепями. Фрагменты начинают плавиться при 26°C, $\alpha_3 \approx 285,7 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$, $M_{kp} = 316,5 \cdot 10^3$. Плавление завершается при 71°C, и полимерная композиция переходит в режим молекулярного течения. Весовая доля фракции 0,86.

Усредненная по блокам молекулярная масса продукта карбоксиметилирования древесины осины в среде ацетона в первом приближении может быть рассчитана из соотношений:

$$\overline{M}_w = M_{kp} \cdot 0,86 + \overline{M}_{cw} \cdot 0,14 \cong M_{kp} \cdot 0,86 \cong 272,2 \cdot 10^3;$$

$$\overline{M}_n = \sqrt{0,86/M_{kp} + 0,14/\overline{M}_{cn}} \cong \overline{M}_{cn}/0,14 \cong 108,6 \cdot 10^3; K = 2,51.$$

Методом ТМС установлено, что проведение карбоксиметилирования в таких растворителях, как бензол, гексан, этилацетат способствует превращению полимерной композиции древесины из аморфно-кристаллической в полностью аморфизованную. Продукты реакции, полученные, например, в гексане и бензоле – это полимерные композиции с полностью аморфизованной псевдосеткой, «узлами сетки» в которых выступают топологические узлы переплетения и кластерные «узлы».

Рассмотрим подробнее характеристики образцов карбоксиметилдревесины, полученных в этих растворителях.

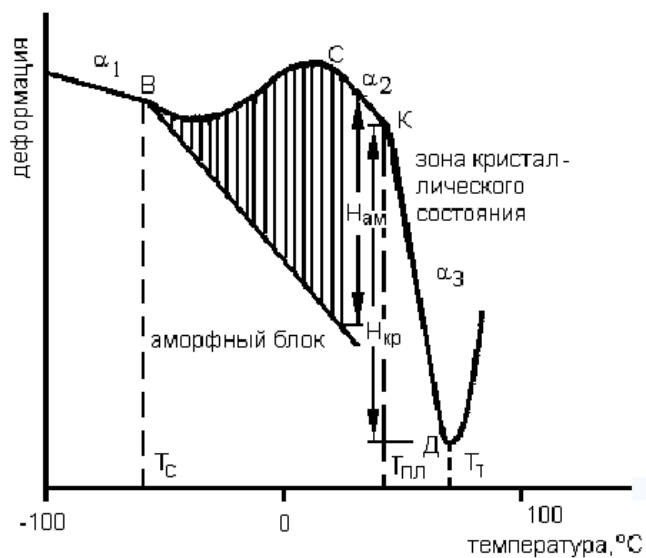


Рис. 39. Термомеханическая кривая продукта карбоксиметилирования древесины в среде ацетона

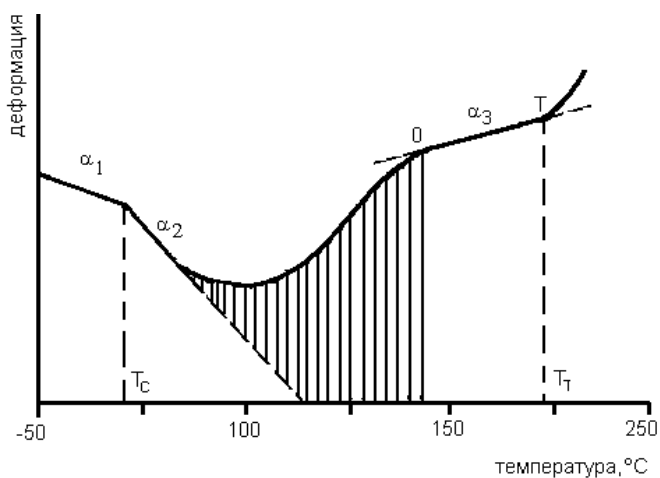


Рис. 40. Термомеханическая кривая продукта карбоксиметилирования древесины в среде бензола

Карбоксиметилдревесина, синтезированная в бензоле, – это полимерная композиция псевдосетчатого строения, полностью аморфизованная с $T_c = -10^\circ\text{C}$, $\alpha_2/\alpha_1 < 6$ (свидетельствует об аморфизации структуры) (рис. 40). «Узлы сетки» – полиассоциаты кластерного типа, устойчивые до 181°C , и топологическая сетка переплетений. Коэффициент линейного термического расширения $\alpha_3 = -5,63 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (прямая OT), молекулярно-массовые характеристики $\overline{M}_{cn} = 151,2 \cdot 10^3$, $\overline{M}_{cw} = 216,9 \cdot 10^3$, $K = 1,43$.

Карбоксиметилдревесина, полученная в среде гексана, – это полимерная композиция с полностью аморфизованной псевдосеткой ($T_c = 24^\circ\text{C}$). Физические «узлы сетки» – топологические узлы переплетения, причем концентрация их выше, чем в бензоле. Температура течения композиции в целом более 163°C .

Карбоксиметилдревесина, полученная в среде этилацетата, – полимерная композиция с полностью аморфизованной псевдосеткой, но с более гибкими цепями, поскольку $T_c = -10^\circ\text{C}$; $\alpha_1 = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_2 = 20,83 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Физические «узлы сетки» – переплетения цепей (90%), кластерные узлы (10%), $\alpha_3 = -49,0 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Молекулярно-массовые характеристики – $\overline{M}_{cn} = 477,5 \cdot 10^3$, $\overline{M}_{cw} = 723,7 \cdot 10^3$, $K = 1,52$.

Структура продукта карбоксиметилирования древесины, синтезированного в изоамиловом спирте, отличается от синтезированных в средах гексана и бензола тем, что в псевдосетчатой композиции аморфного строения полностью отсутствуют топологические узлы переплетения. Его ТМК типична для полимеров с химическими (рис. 41) или кластерными узлами разветвления, термическая стабильность которых соизмерима с термостойкостью ковалентных связей в химическом узле. T_c полимера составляет 64°C , что свидетельствует о возрастании в нем плотности межцепного взаимодействия.

Молекулярные параметры в межузловых цепях его сетчатой структуры равны: $\overline{M}_{cn} = 83,2 \cdot 10^3$, $\overline{M}_{cw} = 119,0 \cdot 10^3$, $K = 1,43$.

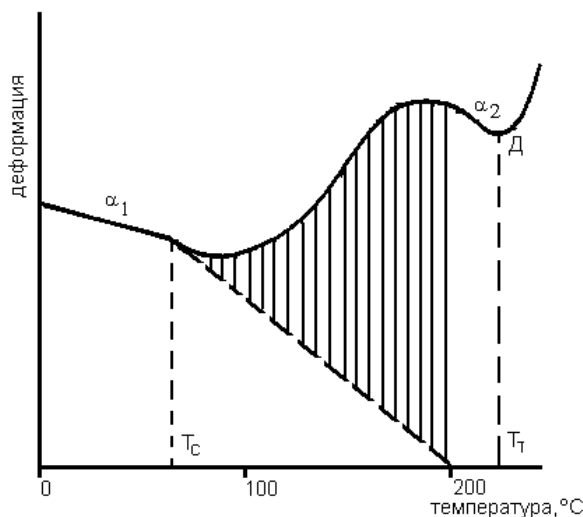


Рис. 41. Термомеханическая кривая продукта карбоксиметилирования древесины в среде изоамилового спирта

Термодеструкция сетки начинается при температуре 219°C (точка Д). Геометрический свободный объем аморфной фракции, рассчитанный по Симха–Бойеру ($V_f = 3(\alpha_2 - \alpha_1) \cdot T_c'$), равен 0,184. Эта величина характерна для жесткоцепного полимера.

Термомеханическая кривая продукта карбоксиметилирования древесины в среде изобутилового спирта типична для аморфного полимера диблочного строения, но со значительно более гибкими межузловыми цепями в псевдосетке низкотемпературного блока ($T_c' = -70^\circ \text{C}$) и фрагментами цепей высокотемпературного блока ($T_c'' = -29^\circ \text{C}$), по сравнению с продуктом карбоксиметилирования в среде изоамилового спирта.

В целом продукты имеют сходное строение. Коэффициенты линейного термического расширения в застеклованном и высокоэластическом состояниях равны соответственно $\alpha_1 = 2,27 \cdot 10^{-5} \text{град}^{-1}$, $\alpha_2 = 8,29 \cdot 10^{-5} \text{град}^{-1}$. Молекулярно-массовые характеристики в псевдосетке низкотемпературного блока равны:

$\overline{M}_{cn} = 0,57 \cdot 10^3$, $\overline{M}_{cw} = 0,76 \cdot 10^3$, $K = 1,34$. Молекулярные характеристики фрагментов макромолекул высокотемпературного блока равны: $\overline{M}_{cn} = 450,8 \cdot 10^3$, $\overline{M}_{cw} = 862,8 \cdot 10^3$, $K = 1,91$. Весовое соотношение между низко- и высокотемпературными блоками равно соответственно $0,62 : 0,38$, а усредненные по блокам значения молекулярных масс равны: $\overline{M}_{cn} \cong 0,9 \cdot 10^3$, $\overline{M}_{cw} \cong 327,9 \cdot 10^3$. Температура начала течения полимера $T_f = 29^\circ\text{C}$.

Топологическая структура продукта карбоксиметилирования древесины осины в среде *n*-бутилового спирта необычна в том плане, что наблюдаемая практически во всех проанализированных продуктах полифилльность макромолекул распределена в объеме как ни в одном из продуктов. Разные по активности группировки в макромолекулах древесины, карбоксиметилированной в *n*-бутаноле, в температурном интервале от -100 до $+50^\circ\text{C}$ формируют два аморфных блока псевдосетчатого строения с температурами стеклования $T'_c = -76^\circ\text{C}$ и $T''_c = -14^\circ\text{C}$ (рис. 42).

Структурообразующими для низкотемпературного блока фрагментами (узлами сетки) выступают застеклованные звенья высокотемпературного блока. «Узлами» же сетки высокотемпературного псевдосетчатого блока являются, в свою очередь еще более полярные и стеклующиеся при 28°C звенья макромолекул продукта карбоксиметилирования в среде *n*-бутанола.

Молекулярно-массовые характеристики фрагментов макромолекул, образующих блоки, равны соответственно:

$$\overline{M}'_{cn} = 2,0 \cdot 10^3, \overline{M}'_{cw} = 2,63 \cdot 10^3, K' = 1,31;$$

$$\overline{M}''_{cn} = 1,72 \cdot 10^3, \overline{M}''_{cw} = 2,3 \cdot 10^3, K'' = 1,31;$$

$$\overline{M}'''_{cn} = 4,3 \cdot 10^3, \overline{M}'''_{cw} = 8,6 \cdot 10^3, K''' = 2,0.$$

Весовое соотношение между блоками составляет $0,52 : 0,39 : 0,09$. Усредненные по блокам значения молекулярных масс продукта равны:

$$\overline{M}_{cn} = 1,96 \cdot 10^3, \overline{M}_{cw} = 2,1 \cdot 10^3, K = 1,07.$$

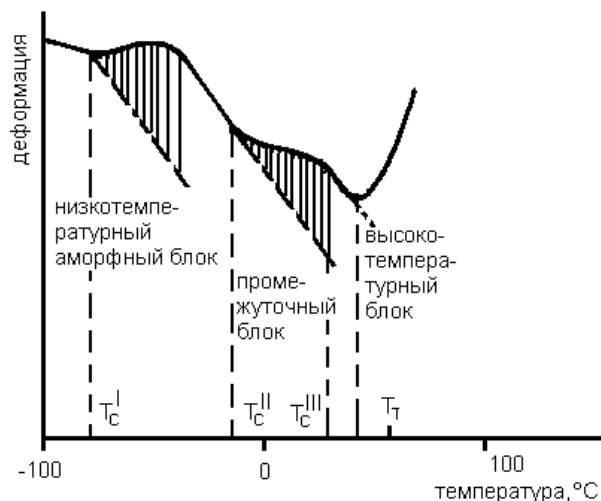


Рис. 42. Термомеханическая кривая продукта карбоксиметилирования древесины в среде н-бутанола

2.3.4.2. Свойства карбоксиметилпроизводных, полученных твердофазным способом

Данные о структуре и релаксационных характеристиках продуктов твердофазного карбоксиметилирования древесины и ее компонентов, полученные методом ТМС, могут быть использованы для осуществления направленного синтеза водорастворимых продуктов с заданными свойствами [95, 106, 107].

Сравнительный анализ структуры карбоксиметилированных образцов лигнина, целлюлозы, холоцеллюлозы и древесины показывает, что в более сложной высокомолекулярной композиции — древесине — в процессе реакции происходят неоднозначные изменения с отдельными компонентами (целлюлозой, лигнином, гемицеллюлозами), что приводит к образованию высококристаллических продуктов реакции.

Образованию продуктов с более высоким содержанием кристаллической фракции способствует обработка древесины в виброцентробежной мельнице (ВЦМ) в присутствии гидроксида

натрия, а второй компонент реакционной смеси – монохлорацетат натрия – способствует образованию продуктов с большим содержанием аморфной фракции.

Изучение структуры древесины, обработанной в ВЦМ в присутствии отдельных реагентов карбоксиметилирующей реакционной смеси, показывает, что оба реагента способствуют аморфизации структуры, но в большей мере это характерно для натриевой соли монохлоруксусной кислоты. Полной аморфизации образцов не происходит ни в одном, ни в другом случае. Образцы древесины содержат кристаллическую фракцию, с повышением продолжительности обработки ее массовая доля снижается более значительно при измельчении в присутствии натриевой соли монохлоруксусной кислоты.

Найденная закономерность отчетливо прослеживается при установлении структуры продуктов карбоксиметилирования, полученных при последовательной загрузке реагентов в ВЦМ: сначала в реакторе измельчают опилки древесины и монохлорацетат натрия (10 мин в одном эксперименте и 15 мин в другом), затем в реактор добавляют NaOH и продолжают реакцию еще 10 или 5 мин соответственно (общая продолжительность синтеза – 20 мин).

Образцы карбоксиметилированной древесины, полученные при различной продолжительности синтеза с гидроксидом натрия (10 или 5 мин), отличаются по релаксационным характеристикам и составу фракций. Образец, полученный при обработке древесины в течение 10 мин с монохлорацетатом натрия, а затем еще в течение 10 мин с гидроксидом натрия, полностью кристаллический (рис. 43). Образец КМД, полученный при обработке древесины с монохлорацетатом натрия в течение 15 мин, а затем с гидроксидом натрия в течение 5 мин, имеет другой тип структуры полимера с соотношением аморфной и кристаллической фракций 0,27 : 0,73 (рис. 44).

Принципиальное отличие термомеханической кривой, приведенной на рисунке 43, состоит в том, что различие в скоростях расширения полимера в замороженном состоянии (прямая AB) и высокоэластическом (прямая BC) превышает 10. При $\alpha_1 = 1,73 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ и $\alpha_2 = 18,25 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. отношение $\alpha_1/\alpha_2 = 10,5$, что свидетельствует о кристаллической структуре полимера, а его самый низкотемпературный релаксационный переход при температуре в точке B есть не что иное, как начало плавления самой низкоплавкой кристаллической модификации $T_{nl}' = 59^\circ\text{C}$.

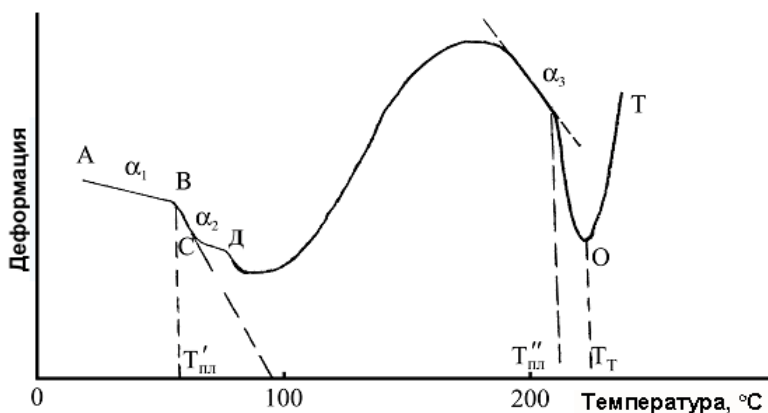


Рис. 43. Термомеханическая кривая древесины осины, карбоксиметилированной при последовательной загрузке реагентов (10 мин с $\text{ClCH}_2\text{COONa}$, 10 мин с NaOH , мелющие тела – шары, $d = 10$ мм)

В процессе плавления она аморфизуется и в ней, как в обычном аморфном блоке, при температуре в точке *С* начинается накопление термомеханической деформации за счет непрерывного снижения модуля физической сетки при последовательном (в порядке увеличения молекулярной массы межузловых гомологов) переходе в режим течения или «золь»-состояние макромолекул полимера. Этот процесс завершается при температуре в точке *Д* выходом на плато высокоэластичности псевдосетки аморфизованного кристаллического блока.

Термостабильность сетки в этой области определена кристаллическими «узлами» высокотемпературной модификации, которые начинают плавиться при $T_{\text{пл}}'' = 212^\circ\text{C}$. Заканчивается плавление этого блока при $T_{\text{пл}} = 224^\circ\text{C}$ переходом его цепей в состояние молекулярного течения (кривая *ОТ*). Скорость расширения полимера при плавлении $\alpha_3 = 61,9 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. Температурный интервал стационарного плавления $\Delta T = 12^\circ\text{C}$, которому соответствует молекулярная масса закристаллизованных цепей, равная примерно $5,5 \cdot 10^3$.

Молекулярная масса цепей, составляющих низкотемпературную кристаллическую модификацию, равна: $\overline{M}_{\text{сн}} = 184,3 \cdot 10^3$, $\overline{M}_{\text{св}} = 267,9 \cdot 10^3$ и $K = 1,45$.

Весовое содержание в полимере низко- и высокоплавкой кристаллических модификаций соотносится как 0,94 : 0,06.

Характер кривой, приведенной на рисунке 44, свидетельствует о том, что в температурном интервале от -50°C до 140°C в полимере реализуется два псевдосетчатых аморфных блока и один кристаллический.

Сегментальная релаксация цепей низкотемпературного аморфного блока начинается при $T_c' = -32^{\circ}\text{C}$. Это температура, при которой завершается расширение застеклованного полимера. Его скорость – коэффициент линейного расширения $\alpha_1 = 2,67 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ (прямая *AB*). При температуре выше -32°C полимер находится в области плато высокоэластического расширения со скоростью $\alpha_2 = 14,33 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ (прямая *BC*). При температуре в точке *D* начинается термомеханическое деформирование полимера, которое происходит за счет снижения модуля в псевдосетке низкотемпературного блока. Заканчивается этот процесс при температуре $T_c'' = 29^{\circ}\text{C}$, при которой одновременно начинается размораживание сегментальной подвижности в каркасных цепях псевдосетки высокотемпературного аморфного блока (кривая *DM* – переходная область). Размораживание происходит до температуры 96°C , выше которой полимер находится в области плато высокоэластичности.

При температуре 102°C начинается плавление сеткообразующих кристаллических «узлов», которое завершается при температуре 132°C с переходом в состояние молекулярного течения (кривая *OT*).

Весовые доли низко- и высокотемпературного аморфных и кристаллического блоков соотносятся как 0,09 : 0,18 : 0,73. Температурный интервал стабильной скорости расширения при плавлении кристаллического блока $\Delta T = 19^{\circ}\text{C}$, которому соответствует молекулярная масса закристаллизованных фрагментов макромолекул, равная $10\text{--}11 \cdot 10^3$.

Молекулярно-массовые характеристики межузловых цепей в аморфных низко- и высокотемпературном блоках равны соответственно: $\overline{M}'_{cn} = 2,99 \cdot 10^3$, $\overline{M}'_{cw} = 3,85 \cdot 10^3$, $K' = 1,29$, $\overline{M}''_{cn} = 42,6 \cdot 10^3$, $\overline{M}''_{cw} = 59,6 \cdot 10^3$, $K'' = 1,40$.

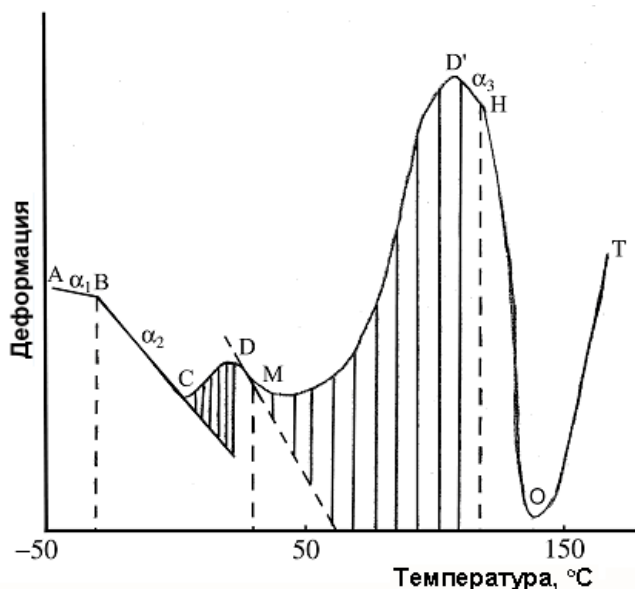


Рис. 44. Термомеханическая кривая древесины осины, карбоксиметилированной при последовательной загрузке реагентов (15 мин с $\text{ClCH}_2\text{COONa}$, 5 мин с NaOH , мелющие тела – шары, $d = 10$ мм)

Образцы древесины, карбоксиметилированной в виброцентробежной мельнице с шарами в качестве мелющих тел при одновременной или последовательной загрузках реагентов, значительно отличаются между собой и от исходной древесины.

При последовательной загрузке реагентов в ВЦМ получаются продукты с аморфно-кристаллической структурой, а при одновременной загрузке реагентов в реактор (например, в ВЦМ) образуются продукты с кристаллической структурой и соответствующими релаксационными характеристиками. Проиллюстрируем последнее положение более подробно на примере процесса карбоксиметилирования с различной последовательностью загрузки реагентов в реакционную камеру.

Последовательная загрузка реагентов: сначала в реакционную камеру мельницы помещают навеску древесины, монохлорацетата натрия и подвергают смесь механообработке в течение 15 мин, затем к

реакционной смеси добавляют соответствующее количество гидроксида натрия и подвергают реакционную массу механообработке еще в течение 5 мин. Выше уже были приведены релаксационные и молекулярно-массовые характеристики карбоксиметилдревесины, полученной таким методом. Характер ТМК (рис. 44) свидетельствует о том, что в температурном интервале от -50 до 140°C в полимерной композиции реализуется два псевдосетчатых аморфных блока и один кристаллический.

Одновременная загрузка реагентов: в реакционную камеру мельницы добавляют навеску древесины, монохлорацетата натрия и гидроксида натрия и подвергают смесь механообработке в течение 20 мин. Ниже приведены релаксационные и молекулярно-массовые характеристики карбоксиметилдревесины, полученной данным способом (табл. 13).

Модифицированный в этих условиях образец древесины имеет структуру полиблочного полимера. «Узлами» сетки в структуре псевдосетчатой аморфизованной фракции являются не кристаллические фрагменты полимера, а аморфные ассоциированные образования из фрагментов макромолекул с более высокой плотностью или энергией межцепного взаимодействия, чем в «межузловых» цепях. Область плато высокоэластичности высокотемпературного псевдосетчатого блока имеет аномальный характер процесса накопления деформации и отрицательную величину скорости процесса $\alpha = -12,8 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$.

Такой характер деформирования в области плато высокоэластичности предопределен присутствием в сетчатой (псевдосетчатой) структуре полимера топологических узлов разветвления (переплетений межузловых цепей). Причем, чем выше их доля, тем больше отклонение коэффициента α от значений, характерных для чисто ковалентных сеток. В данном образце в сетке высокотемпературного «аморфизованного» блока содержится порядка 70–80% узлов топологической природы. Остальные «узлы» – это межцепные полиассоциаты, устоявшие от разрушения при повышении температуры как в переходной области, так и в области плато высокоэластичности. Разрушение этих структур с переходом полимера в режим молекулярного течения начинается при 278°C .

Таблица 13. Релаксационные и молекулярные характеристики карбоксиметилдревесины, полученной при одновременной загрузке реагентов

Кристаллический блок I		Кристаллический блок II	
$\alpha_1 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$	1,27	$T_{nl}^{\circ}\text{C} = T_c^{\circ}\text{C}$	96
$T_{nl}^{\circ}\text{C}$	28		
$\alpha_2 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$	62,47	$\alpha \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$	-12,8
V_f		$T_f^{\circ}\text{C}$	278
$\overline{M}_{cn} \cdot 10^3$	111	$\overline{M}_{cn} \cdot 10^3$	96
$\overline{M}_{cw} \cdot 10^3$	153	$\overline{M}_{cw} \cdot 10^3$	129
K	1,38	K	1,34
φ	0,56	φ	0,44

2.3.5. Фазовое и релаксационное состояние некоторых эфиров целлюлозы по данным термомеханической спектроскопии

Метод термомеханической спектроскопии позволяет выявить тонкие детали релаксационного и фазового состояний целлюлозы и ее производных. Рассмотрим это на примере трех эфиров: триацетата (ТАЦ), нитрата (НЦ, содержание азота 12,1%), карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ, содержание карбоксиметильных групп 21,2%). Целлюлоза и ее эфиры находятся в аморфно-кристаллическом фазовом состоянии, с различными соотношениями аморфной и кристаллической фаз и релаксационными характеристиками (табл. 14).

Целлюлоза имеет аморфно-кристаллическую топологическую структуру с двумя аморфными и одним кристаллическим блоками. Аналогичная топологическая структура сохраняется у АЦ, но с характерными для каждого образца релаксационными характеристиками. Топологическая структура КМЦ в значительной мере определяется способом ее получения. В таблице 14 приведен пример с КМЦ, полученной в среде изопропилового спирта, для которой характерно аморфно-кристаллическое состояние с низкой по сравнению с исходной целлюлозой температурой течения расплава полимера 105°C. Структура этого образца более однородна.

Таблица 14. Релаксационные и молекулярные характеристики целлюлозы и ее эфиров

Характеристики полимеров	Ацетат целлюлозы	КМЦ	Целлюлоза
Низкотемпературный аморфный блок			
T_c °C	19	–24	–27
$\alpha_1 \cdot 10^{-5}$ град ^{–1}	13,2	3,97	5,60
$\alpha_2 \cdot 10^{-5}$ град ^{–1}	–	22,73	29,41
V_f	–	0,140	0,176
$\overline{M}_{cn} \cdot 10^3$	2,77	22,5	0,53
$\overline{M}_{cw} \cdot 10^3$	3,62	31,1	0,71
K	1,31	1,38	1,34
φ_a	0,07	0,70	0,13
Высокотемпературный аморфный блок			
T_c °C	64 (до 169)	–	135
$\alpha'_1 \cdot 10^{-5}$ град ^{–1}		–	–
$\alpha'_2 \cdot 10^{-5}$ град ^{–1}		–	20,23
V_f		–	–
$\overline{M}_{cn} \cdot 10^3$	125,7	–	1226,7
$\overline{M}_{cw} \cdot 10^3$	178,0	–	2733,0
K'	1,42	–	2,23
φ_a	0,76	–	0,09
T_f		–	230
Кристаллический блок			
T_{nl} °C	181	90	11
T_f °C	218	105	42
$\alpha_3 \cdot 10^{-5}$ град ^{–1}	87,0	≈100	113,2
$\overline{M}_{cn} \cdot 10^3$	≈12,6		39,8
$\overline{M}_{cw} \cdot 10^3$			39,8
K	≈1,0		1,0
φ_a	0,17	0,30	0,72

Нитрат целлюлозы имеет структуру аморфно-кристаллического полимера, в котором в температурном интервале –100–150°C присутствуют один аморфный блок с $T_c = -42^\circ\text{C}$ и три кристаллических модификации (рис. 45, табл. 15). Величина свободного геометрического объема равна 0,130 и определяет почти каучукоподобную гибкость межузловых цепей аморфного блока.

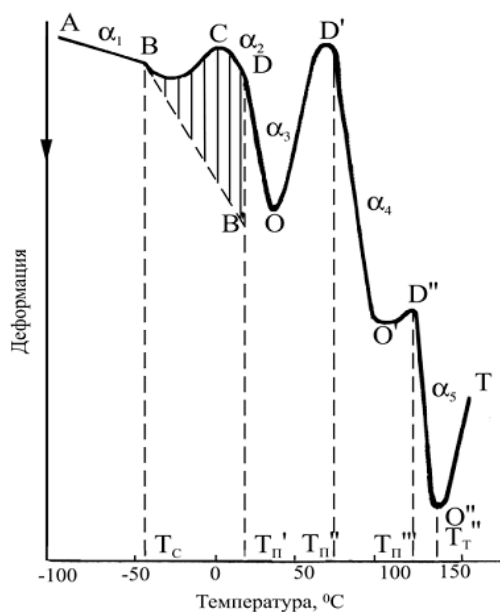


Рис. 45. ТМК нитрата целлюлозы

ТМК образцов КМЦ, полученных твердофазным способом, характерны для полимеров аморфно-кристаллического строения. Кристаллические фракции их имеют одну или две модификации (табл. 16).

Таблица 15. Релаксационные и молекулярные характеристики нитрата целлюлозы (содержание азота – 12,1%)

Аморфный блок		Кристаллический блок – 1		Кристаллический блок – 2	Кристаллический блок – 3
$T_c, ^\circ\text{C}$	-42	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	21	82	122
$\alpha_1 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$	13,99	$T_f, ^\circ\text{C}$	34	97	135
$\alpha_2 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$	32,05	$\alpha \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$	76,9	85,4	94,0
V_f	0,130				
$\overline{M}_{cn} \cdot 10^3$	2,28	$\overline{M}_{cn} \cdot 10^3$	21,1	24,0	18,4
$\overline{M}_{cw} \cdot 10^3$	3,16	$\overline{M}_{cw} \cdot 10^3$	34,4	26,9	26,9
K	1,38	K	1,63	1,12	1,46
φ_a	0,26	$\varphi_{кр}$	0,21	0,29	0,24

Таблица 16. Релаксационные и молекулярные характеристики образцов КМЦ, полученных твердофазным способом¹

Аморфный блок		Кристаллический блок – 1		Кристаллический блок – 2
$T_c, ^\circ\text{C}$	9 (14)	$T_{m1}, ^\circ\text{C}$	173 (229)	204
$\alpha_1 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$	6,25 (4,46)	$T_f, ^\circ\text{C}$	(257)	257 ²
$\alpha_2 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$	18,93 (16,61)	$\alpha \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$		
V_f	0,107(0,105)			
$\overline{M}_{cn} \cdot 10^3$	242,3 (704,7)	$\overline{M}_{cn} \cdot 10^3$		10–12 (68)
$\overline{M}_{cw} \cdot 10^3$	350,9 (1127,7)	$\overline{M}_{cw} \cdot 10^3$		
K	1,45 (1,60)	K		
φ_a	0,40 (0,37)	φ_{kp}	0,09 (0,63)	0,51

¹Синтез КМЦ проводился в виброцентробежной мельнице в течение 20 мин, с мелющими телами шарами разного диаметра 5 мм и 10 мм. Данные для второго продукта приведены в скобках.

²Совпадает с началом термодеструкции образца. Исходная целлюлоза для карбоксиметилирования выделена из древесины осины методом Кюршнера.

Введение заместителей в β -D-ангидрогликопиранозное кольцо макромолекулы целлюлозы неоднозначно сказывается на гибкости ее цепей. Гибкость цепей аморфного блока КМЦ сравнима с гибкостью цепей исходной целлюлозы, гибкость макромолекул НЦ возросла, а гибкость цепей АЦ снизилась, судя по температурам стеклования (табл. 14).

2.4. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О СВОЙСТВАХ ДРЕВЕСИНЫ, ЕЕ КОМПОНЕНТОВ, ПРОДУКТОВ ИХ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПО ДАННЫМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Фазовое состояние и структурообразующие «узлы» физической сетки. Твердый полимер может находиться в одном из фазовых состояний: аморфном или кристаллическом. Древесина, целлюлоза и лигнин, по данным ТМС, находятся в аморфно-кристаллическом состоянии. Продукты их переработки могут находиться в аморфно-кристаллическом, аморфном, кристаллическом состояниях, в зависимости от условий их получения.

В процессе синтеза термопластичных и водорастворимых продуктов происходит значительное изменение фазового состава древесины. Исходная древесина имеет аморфно-кристаллическую структуру, термопластичные продукты модифицирования в основном имеют кристаллическую или псевдокристаллическую структуры, содержание аморфной части в них незначительно. Водорастворимые продукты, такие как карбоксиметилпроизводные, имеют также аморфную, аморфно-кристаллическую, псевдокристаллическую структуры в зависимости от способа получения: твердофазный или суспензионный, условий реакций и т.д.

Наличие аморфной и кристаллической структур качественно определяют по форме и характеру ТМК. По экспериментальным данным метода ТМС можно сделать это отнесение более корректно.

В качестве критерия аморфности фракции используют следующее отношение: $\alpha_2/\alpha_1 < 6$ (здесь α_1 , α_2 – коэффициенты линейного термического расширения соответственно в стеклообразном и высокоэластичном состояниях).

Отнесение к кристаллическим релаксационным переходам определяется отношением $\alpha_3/\alpha_1 \gg 6$ (α_3 – коэффициент линейного термического расширения полимера при плавлении кристаллической фракции).

Отрицательное значение коэффициента α_3 свидетельствует о наличии топологических узлов переплетений в псевдосетчатой структуре аморфного блока и кластерных узлов или полиассоциатов кластерного типа в качестве структурообразующих в сетке матрицы. Отрицательное значение коэффициента α_3 характерно для продуктов карбоксиметилирования древесины, полученных в средах гексана, бензола, диоксана, этилацетата. В этих продуктах в качестве структурообразующих узлов выступают в основном переплетения цепей ($\approx 90\%$), остальное – кластерные узлы.

Продукты бензилирования, ацилирования, карбоксиметилирования древесины имеют более низкие молекулярные массы по сравнению с исходной древесиной, что свидетельствует как о разрушении трехмерных сеток, образуемых лигнином и гемицеллюлозами, лигноуглеводных и водородных связей, а также о деструкции макромолекул высокомолекулярных компонентов древесного вещества. Об этом также свидетельствуют более низкие температуры

стеклования, плавления и текучести производных древесины по сравнению с исходной древесиной.

В целом молекулярно-массовые характеристики (усредненные величины) отдельных фракций **бензилированной** древесины в 3–9 раз меньше, чем в исходной древесине. Образец **бензилированной** древесины более однороден по молекулярной массе, чем образец исходной древесины. Это является следствием деструкционных процессов, которые сопровождают процесс **бензилирования** древесины.

Отдельные фракции ацетата бутирата древесины имеют молекулярную массу, сравнимую с молекулярными массами фракций в исходной древесине. Поэтому образец ацилированной древесины имеет невысокую растворимость: в хлороформе (56%), ацетоне (45%), этилацетате (45%), дихлорметане (35%), хотя содержание связанных кислот в продукте реакции довольно высокое (27,03% уксусной и 12,60% масляной кислот).

Гибкость цепей. Между температурой стеклования полимеров и гибкостью цепей существует практически симбатная зависимость. Так, чем выше температура стеклования, тем менее гибким является полимер или компоненты высокомолекулярной композиции. Продукты химического модифицирования древесины, в зависимости от условий реакций, имеют как более низкие, так и более высокие температуры стеклования по сравнению с исходной древесиной.

Так, T_c продуктов карбоксиметилирования, полученных в среде диоксана – -27°C , гексана – 24°C , в изоамиловом спирте – 64°C . Соответственно можно сделать вывод о гибкости полимерных цепей в аморфных фракциях этих продуктов.

Высокая T_c продукта с аморфной структурой, полученного в среде изоамилового спирта, обусловлена тем, что межузловые цепи в данном продукте, очевидно, «сшиты» химическими или кластерными узлами разветвления. Топологические узлы переплетения отсутствуют. Очень гибкие цепи характерны для аморфной полимерной композиции диблочного строения продукта карбоксиметилирования древесины, полученного в среде изобутилового спирта ($T_c = -70^\circ\text{C}$).

Свободный геометрический объем. Величину свободного геометрического объема рассчитывают по уравнению Симха–Бойера $V_f = 3(\alpha_2 - \alpha_1) \cdot T_c$, здесь α_1 , α_2 – коэффициенты линейного термичес-

кого расширения в стеклообразном и высокоэластичном состояниях соответственно. В уравнение также входит величина T_c . Так, аморфная фракция исходной древесины осины имеет значение $V_f = 0,155$, что характеризует ее как композицию, состоящую из жестко-цепных полимеров. Например, полимерная композиция древесины осины, карбоксиметилированная в течение 20 мин твердофазным способом имеет геометрический свободный объем в структуре аморфного блока $V_f = 0,161$, что также характерно для макромолекул жесткоцепного полимера с цепями, не склонными к молекулярной упаковке. Выделенная целлюлоза, карбоксиметилированная в аналогичных условиях, имеет величину геометрического свободного объема $V_f = 0,106$, что характеризует карбоксиметилцеллюлозу как полимер с каучукоподобной подвижностью цепей.

Температурные переходы. Образцы модифицированной древесины значительно отличаются от образцов немодифицированной по количеству температурных переходов, что свидетельствует об их различии по фазовому и релаксационному состояниям. В термопластичных продуктах химической переработки древесины, таких как бензил- и ацилдревесина, зафиксировано 2–3 T_n , что свидетельствует об унифицировании структуры древесной матрицы в процессах получения данных продуктов. Переходы при температурах более 160°C и особенно более 200°C свидетельствуют о том, что, например, в ряде растворителей при карбоксиметилировании происходит неравномерное замещение особенно в макромолекулах гемицеллюлоз и целлюлозы, поэтому в продуктах реакции присутствуют фрагменты незамещенных макромолекул.

Наличие нескольких T_n свидетельствует о том, что процесс карбоксиметилирования, например, в древесной полимерной композиции протекает постадийно. Сначала происходит макроскопическое разрушение по дефектам, т.е. границам раздела фаз, сопровождающееся увеличением поверхности, микрорасслаиванием и изменениями в фазовом состоянии матрицы, деструкцией лигноуглеводной сетки и глобулярной сетки лигнина, вплоть до частиц, представляющих отдельные надмолекулярные образования. Так, микрорасслаивание на отдельные фазы происходит в исходной древесине даже под влиянием прессования, а также действующих реагентов (о количестве фаз можно судить по числу T_n). Следующая стадия – изменения топологической структуры внутри каждой фазы.

Параллельно идут крекинг и деструкция «проходных цепей». В зависимости от природы растворителя, например, надмолекулярные образования аморфизуются (в бензоле) или, наоборот, агрегируются (в *n*-бутиловом спирте). Макромолекулы при этом деструктируют до молекулярных масс, более низких, чем у исходной древесины на порядок и более. Изменения внутри каждой фазы зависят от условий реакции. Они либо способствуют унифицированию структуры, что проявляется в уменьшении числа различающихся по структуре фаз и соответственно количества T_n , либо структура исходной древесины изменяется незначительно с сохранением ее некоторых фазовых состояний в продуктах реакции.

2.5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью получения сведений о фазовом и релаксационном состояниях, молекулярно-массовых характеристиках полимерных композиций на основе древесины метод ТМС очень информативен, а в некоторых случаях не имеет альтернативы. Об этом свидетельствуют описанные в данном пособии результаты исследований на примере только некоторых процессов и продуктов модифицирования древесины.

В результате сравнительного анализа образцов исходной древесины и продуктов реакций методом термомеханической спектроскопии получена новая ценная информация о состоянии молекулярной и топологической структуры древесной матрицы до и после химического модифицирования. Структура высокомолекулярной композиции компонентов в исходной древесине претерпела значительные изменения после модифицирования. Введение гидрофобных заместителей, снижающих межмолекулярное взаимодействие, снижение молекулярных масс компонентов отразились на релаксационных характеристиках, сегментальной подвижности фрагментов макромолекул, способности объемного расширения при нагревании. Данная информация необходима для прогнозирования направлений химической модификации растительных материалов с целью получения продуктов с заданными свойствами.

Использование метода ТМС для оценки структуры древесины, формирующейся в физических и химических процессах, очень перспективно. Результаты, полученные методом ТМС, могут быть использованы для оптимизации условий получения и прогнозирования свойств продуктов из древесины при их различных переработках.

ГЛАВА 3. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

3.1. ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза давно используется в качестве сырья для химического модифицирования. Ее производные – простые и сложные эфиры (нитраты, карбоксиметил-, метил-, этил-, гидроксикалцеллюлоза, ацетаты целлюлозы и др.) находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Хотя существует постоянно расширяющийся всемирный рынок «классических» производных целлюлозы, упомянутых выше, современные исследования нацелены также на получение новых полимеров на основе целлюлозы. В частности, в центре внимания исследователей находятся полимеры с более чем одной функциональной группой и комбинациями сильно отличающихся функциональных групп (липофильные–гидрофильные), хромофорными группами, группами, проявляющими окислительно-восстановительные свойства или обладающими биологической активностью, заместителями с особыми магнитными или оптическими свойствами. Растущая потребность в разработке новых производных обусловлена тем, что целлюлоза как основной компонент растительной клеточной стенки является возобновляемым сырьем. Уникальная структура этого полимера в комбинации с такими свойствами, как гидрофильность, биологическая совместимость, термическая устойчивость, стереорегулярность, полифункциональность, способность образовывать надмолекулярные структуры и др., характерными для его производных, также очень важны. Поэтому использование расчетных методов для предсказания свойств полимерных материалов открывает широкие перспективы для их целенаправленного синтеза.

3.2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА ИНКРЕМЕНТОВ

А.А. АСКАДСКОГО

Метод расчета физических свойств полимеров на основе химического строения повторяющегося звена линейного полимера или фрагмента полимерной сетки в последнее время получил широкое распространение. Он позволяет проводить расчет около 60 физических свойств, таких как плотность, температура стеклования, температура начала интенсивной термической деструкции, поверхностная энергия, диэлектрическая проницаемость, молярная теплоемкость и др. В настоящее время А.А. Аскадским [108] проведено большое количество исследований в области расчета физических свойств синтетических полимеров и показана возможность применения метода к природным полимерам на примере гемицеллюлоз [109].

Подход А.А. Аскадского является полуэмпирическим. Уравнения для расчета физических свойств получены на основании физики твердого тела, а калибровка метода осуществляется с помощью физических характеристик полимерных стандартов, свойства которых хорошо изучены. В результате параметры уравнений имеют определенный физический смысл (энергия дисперсионного взаимодействия, энергия сильного межмолекулярного взаимодействия, включая водородные связи, ван-дер-ваальсовый объем и т.д.). В основу метода положено суммирование ряда атомных констант, характеризующих вклады в энергию межмолекулярного взаимодействия, энергию химических связей, ван-дер-ваальсовый объем и т.д. Тем не менее подход не является аддитивным в обычном смысле этого слова, поскольку рассчитываемые свойства не являются аддитивными по отношению к атомам и группам атомов, из которых построено повторяющееся звено полимера. Принцип аддитивности применяется только к тем характеристикам, которые действительно являются аддитивными (ван-дер-ваальсовый объем, молекулярная масса, энергия межмолекулярного взаимодействия и т.д.). Использование такого подхода позволяет с достаточной точностью оценивать многие физические характеристики полимеров, и при этом количество полимеров самого разнообразного строения не ограничено.

Описываемый подход обладает рядом несомненных достоинств: он позволяет оценить физические свойства практически любых полимеров (в том числе и тех соединений, экспериментальное

определение физических свойств которых затруднительно или невозможно), не требует больших затрат времени и специального оборудования. Расчетная часть метода может быть полностью автоматизирована при помощи современных ПЭВМ, что сводит к минимуму вероятность ошибки в расчетах физических характеристик сложных структур. Использование ПЭВМ открывает также широкие перспективы «компьютерного синтеза» полимеров с заданными свойствами. В то же время метод не учитывает влияния на рассчитываемую величину таких важных характеристик целлюлозы и ее производных, как степень кристалличности, молекулярно-массовое распределение, а также особенностей надмолекулярной структуры и распределения заместителей. Таким образом, расчетные результаты T_d , полученные по методу А.А. Аскадского применительно к целлюлозе и ее производным, следует рассматривать как оценочные.

3.3. ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫЙ ОБЪЕМ ПОВТОРЯЮЩЕГОСЯ ФРАГМЕНТА СТРУКТУРЫ КАК ОСНОВА РАСЧЕТА ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Величиной, положенной в основу расчетов свойств полимеров по методу А.А. Аскадского, является **ван-дер-ваальсовый объем** повторяющегося звена полимера или повторяющегося фрагмента полимерной сетки. Эта величина является аддитивной и складывается из инкрементов ван-дер-ваальсовых объемов каждого атома в составе повторяющегося звена. Для более полного понимания этих понятий следует сначала рассмотреть объемное изображение молекулы – так называемую трехмерную модель Стюарта–Бриглеба (рис. 46).

В этой модели строго соблюдаются межатомные расстояния и углы между связями, а атомы изображаются в виде шаров с сохранением атомных радиусов в определенном масштабе. Длина химической связи всегда меньше суммы радиусов взаимодействующих атомов, поэтому шары, изображающие атомы на модели, как бы «утоплены» друг в друга. Другими словами, при образовании химической связи шары, описывающие атомы перекрываются (рис. 47), и при этом справедливо соотношение

$$d_i < R + R_i. \quad (17)$$

В случае представленной на рисунке 47 двухатомной молекулы очевидно, что объем атома B равен объему шара радиусом R , описывающего этот атом, за вычетом объема шарового сегмента, попадающего в область перекрывания.

$$V_B = \frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{1}{3}\pi h_i^2 (3R - h_i), \quad (18)$$

где V_B – объем атома B , R – ван-дер-ваальсовый радиус атома B , h_i – высота шарового сегмента, который отсекается на атоме B соседним, химически связанным с ним атомом A .

Величина h_i выражается через ван-дер-ваальсовы радиусы атомов R , R_i и длину связи d_i следующим образом [108]:

$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i}. \quad (19)$$

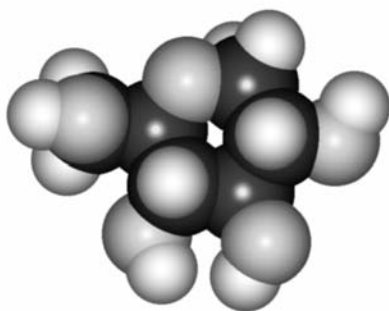


Рис. 46. Молекула глюкозы.
Трехмерная модель Стюарта-Бриглеба

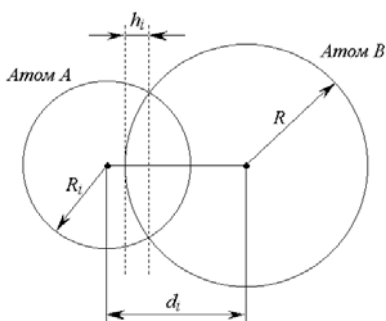


Рис. 47. Схематическое изображение
двух химически связанных атомов

В общем случае объем атома с ван-дер-ваальсовым радиусом R , химически связанного с i атомами с ван-дер-ваальсовыми радиусами R_i рассчитывается по формуле [108]:

$$\Delta V_i = \frac{4}{3}\pi R^3 - \sum_i \frac{1}{3}\pi h_i^2 (3R - h_i), \quad (20)$$

где h_i – высота шарового сегмента для каждого i -го атома рассчитывается по формуле (19).

Из приведенных соотношений очевидно, что объем данного атома зависит от его валентного окружения, т.е. от природы атомов, которые химически к нему присоединяются. Чем больше объем соседнего, химически связанного атома и чем меньше длина химической связи, тем меньшим будет объем данного атома.

Величина ΔV_i , рассчитываемая по уравнению (20), называется инкрементом ван-дер-ваальсового объема данного атома. Сложив инкременты ван-дер-ваальсовых объемов атомов A и B , мы получим ван-дер-ваальсовый объем двухатомной молекулы, представленной на рисунке 46.

Таким образом, чтобы получить величину ван-дер-ваальсового объема повторяющегося звена полимера или повторяющегося фрагмента полимерной сетки, следует по формулам (19) и (20) рассчитать инкременты ван-дер-ваальсовых объемов всех атомов, входящих в состав повторяющегося звена и сложить их.

Ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена полимера или повторяющегося фрагмента полимерной сетки является физической величиной, описывающей химическое (а во многих случаях и пространственное) строение полимера.

В таблице 17 приведены инкременты объемов атомов, которые используются в расчетах физических свойств полимерных структур. Значительно большее количество значений инкрементов объемов различных атомов с самым разнообразным валентным окружением приведено в [108]. При выборе подходящего валентного окружения особое внимание следует обращать на длины связей между центральным атомом и атомами окружения, поскольку они влияют на величину инкремента ван-дер-ваальсового объема. К примеру, длина связи C–C может составлять как 1,54 Å (с алифатическим атомом углерода), так и 1,34 Å (с ароматическим атомом углерода).

Таблица 17. Ван-дер-ваальсовы объемы некоторых атомов (Å³)

12,2	15,3	16,2	17,1	13,1	12,8
4,2	8,4	12,7	11,6	13,1	17,1
15,9	15,7	11,2	8,2	14,0	2,0
4,7	3,2	3,5	3,4	2,7	5,6
5,8	7,2	6,6	15,3	9,0	19,8

3.4. РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА ИНТЕНСИВНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПО МЕТОДУ А.А. АСКАДСКОГО

Температура начала интенсивной термической деструкции гомополимеров вычисляется по формуле [108]

$$T_d = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i K_i \Delta V_i}, \quad (21)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена полимера; K_i – параметр, учитывающий энергию химических связей и межмолекулярного взаимодействия для каждого атома в повторяющемся звене полимера (табл. 18).

Уравнение (21) получено на основании рассмотрения повторяющегося звена полимера как набора ангармонических осцилляторов, связанных химическими связями. Критическая температура такого набора осцилляторов характеризует температуру начала интенсивной термической деструкции при заданной скорости нагрева. Таким образом, процесс термической деструкции рассматривается как своеобразный необратимый фазовый переход, при котором из продуктов термического распада нельзя снова получить исходное вещество простым охлаждением.

Рассчитывая температуру начала интенсивной термической деструкции по формуле (21), следует учитывать межмолекулярное взаимодействие, поскольку оно существенно влияет на энергию диссоциации химических связей. Так, например, известно, что энергия распада связей углерод–углерод изменяется в пределах от 30 до 90 ккал/моль в зависимости от того, в какую группу входят атомы углерода, т.е. в зависимости от их валентного окружения; то же самое относится и к другим парам валентно связанных атомов.

Поскольку атомы могут входить в состав полярных групп, обладающих специфическим межмолекулярным взаимодействием, то вклад их в термостойкость будет отличен от вклада, вносимого теми же атомами, обладающими лишь слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием. При расчете T_d по уравнению (21) учет межмолекулярного взаимодействия производится следующим образом. Если рассматриваемый атом не входит в состав полярной группы, то его параметр K_i умножается на соответствующий инкремент объема. Если же атом входит в состав полярной группы, то его параметр K_i обозначается K_i^h или K_i^d (h – водородная связь, d – диполь-дипольное взаимодействие) и этот параметр умножается только на инкремент объема этого атома, т.е. вклад атома в ван-дер-ваальсовое взаимодействие, как существенно более слабое, не учитывается.

Таблица 18. Условные обозначения и численные значения констант K_i [108]

Атом или группа	Условное обозначение константы	$K_i \cdot 10^3, \text{\AA}^3 \text{K}^{-1}$	Примечание
Углерод	K_C	1,150	Действует для атома углерода, входящего в полярную группу
	K_C^d	1,920	
Водород	K_H	2,307	Действует для атома водорода, входящего в полярную группу
	K_H^d	0,556	
Кислород	K_O	0,058	Действует для атома кислорода, входящего в полярную группу
	K_O^d	1,572	
Азот	K_N^d	2,520	Действует для атома азота, входящего в полярную группу
	$K_{N,u}^d$	0,411	
Сера	K_S	1,900	Действует для атома серы, входящего в состав полярной группы
	K_S^d	6,300	
Фтор	K_F	1,360	Действует для атома фтора, входящего в полярную группу
Хлор	K_{Cl}^d	2,500	
Водородная связь за счет ОН-группы	K_{OH}^h	3,450	Действует при наличии водородной связи за счет ОН-группы
Водородная связь за счет NHCO-группы	K_{NHCO}^h	2,200	Действует при наличии водородной связи за счет NHCO-группы

3.4.1. Пример расчета температуры начала интенсивной термической деструкции полиэтилена

Рассмотрим пример расчета температуры начала интенсивной термической деструкции полиэтилена. Трехмерная модель фрагмента макромолекулы полиэтилена представлена на рисунке 48.

Брутто-формула полиэтилена $[\text{CH}_2]_n$, повторяющееся звено $-\text{CH}_2-$. Анализируя эту несложную структуру, можно сразу отметить, что образование водородных связей между макромолекулами невозможно, поскольку в цепях отсутствуют атомы с высокой электроотрицательностью. Кроме того, отсутствие в макромолекуле разветвлений и полярных групп позволяет сделать вывод, что межмолекулярное взаимодействие сводится лишь к силам ван-дер-ваальса.

В первую очередь следует рассчитать ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена по формулам (19) и (20). Рассмотрим этот расчет подробно.

Валентное окружение каждого атома углерода (рис. 49; темный шар) состоит из двух атомов углерода (крупные светлые шары) и двух атомов водорода (мелкие светлые шары). Ван-дер-ваальсовый радиус атома углерода составляет 1,8 Å, атома водорода – 1,17 Å; длина связи углерод–углерод – 1,54 Å, углерод–водород – 1,08 Å. Сначала определяем высоты шаровых сегментов, попадающих в области перекрывания по формуле (19):

$$\begin{array}{ll} \text{для связи углерод–углерод:} & \text{для связи углерод–кислород:} \\ h_C = 1,8 - \frac{1,8^2 + 1,54^2 - 1,8^2}{2 \cdot 1,54} = 1,03 \text{ (Å)}; & h_H = 1,8 - \frac{1,8^2 + 1,08^2 - 1,17^2}{2 \cdot 1,08} = 0,39 \text{ (Å)}. \end{array}$$

Затем, используя полученные величины h_C и h_H , рассчитываем инкремент объема атома углерода по формуле (20):

$$\Delta V_C = \frac{4}{3} \pi \cdot 1,8^3 - \left[2 \cdot \left(\frac{1}{3} \pi \cdot 1,03^2 \cdot (3 \cdot 1,8 - 1,03) \right) + 2 \cdot \left(\frac{1}{3} \pi \cdot 0,39^2 \cdot (3 \cdot 1,8 - 0,39) \right) \right] = 13,1 \text{ (Å}^3\text{)}.$$

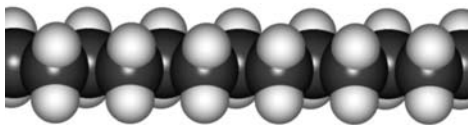


Рис. 48. Фрагмент макромолекулы полиэтилена

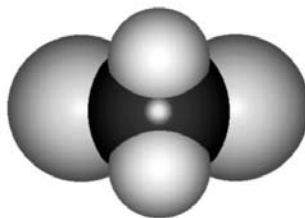


Рис. 49. Валентное окружение атома углерода в полиэтилене

Таким образом, инкремент объема атома углерода в повторяющемся звене макромолекулы полиэтилена равен $13,1 \text{ \AA}^3$. Аналогично рассматриваем каждый из атомов водорода в повторяющемся звене полиэтилена. Валентное окружение каждого из этих атомов состоит только из одного атома углерода, что значительно упрощает расчет. По формуле (19) высота шарового сегмента, который отсекается на атоме водорода соседним, химически связанным с ним атомом углерода, равна:

$$h = 1,17 - \frac{1,17^2 + 1,08^2 - 1,8^2}{2 \cdot 1,08} = 1,5 (\text{\AA}).$$

По формуле (20) инкремент объема атома водорода в полиэтилене составляет:

$$\Delta V_C = \frac{4}{3} \pi \cdot 1,17^3 - \left(\frac{1}{3} \pi \cdot 1,5^2 \cdot (3 \cdot 1,17 - 1,5) \right) = 2,0 (\text{\AA}^3).$$

Ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена макромолекулы полиэтилена составляет

$$\sum_i \Delta V_i = 13,1 + 2,0 + 2,0 = 17,1 (\text{\AA}^3).$$

Теперь можно рассчитать температуру начала интенсивной термической деструкции полиэтилена, пользуясь формулой (21) и данными таблицы 18. Принимая во внимание отсутствие в полиэтилене разветвлений и водородных связей, в расчетах используем параметр $K_C = 1,150$ для атома углерода и параметр $K_H = 2,307$ для атома водорода. Необходимо также обратить внимание на то, что для удобства записи в таблице 18 значения констант увеличены в 10^3 раз, т.е., если константы K_i используются в таком виде, то окончательный результат следует умножить на 10^3 . Таким образом, согласно формуле (21)

$$T_d = \frac{17,1}{13,1 \cdot 1,150 + 2 \cdot 2,307 + 2 \cdot 2,307} \cdot 10^3 = 704.$$

Полученная по методу А.А. Аскадского величина температуры начала интенсивной термической деструкции полиэтилена (704 К) находится в удовлетворительном соответствии с экспериментально определенной величиной (713 К).

Как видно из приведенного примера, весьма трудоемкими представляются расчеты, связанные с вычислением инкрементов объемов атомов, входящих в состав повторяющегося звена полимера.

3.4.2. Пример расчета температуры начала интенсивной термической деструкции целлюлозы

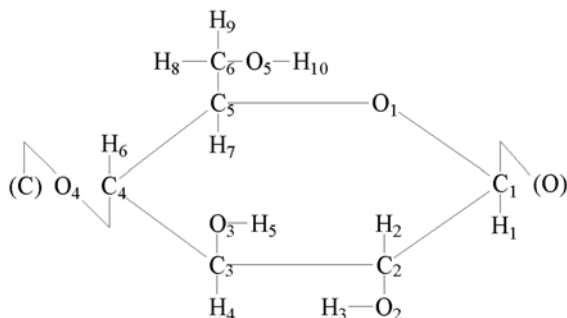


Рис. 50. Структурная формула повторяющегося звена макромолекулы целлюлозы

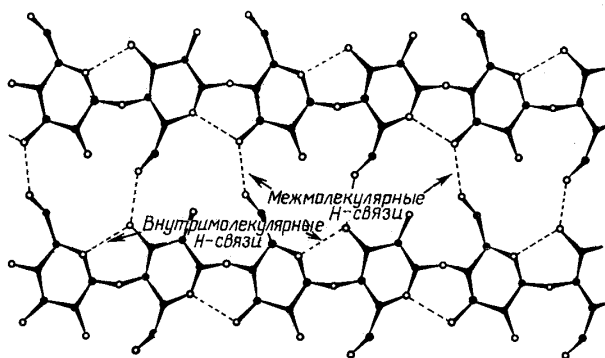


Рис. 51. Внутри- и межмолекулярные водородные связи у двух соседних молекул целлюлозы [110]

Целлюлоза представляет собой линейный полимер регулярного строения, состоящий исключительно из остатков β -D-глюкозы (рис. 50). Макромолекула целлюлозы построена из пиранозных звеньев – шестичленных насыщенных гетероциклов, содержащих атом кислорода, соединенных (1–4)- β -гликозидной связью. Каждое повторяющееся звено целлюлозы содержит в себе три гидроксильных группы, участвующих в образовании внутри- и межмолекулярных водородных связей (рис. 50). На рисунке 50 приведена также условная нумерация атомов, используемая в расчете.

В первую очередь проведем анализ структуры повторяющегося звена макромолекулы целлюлозы. Атомы C_1 – C_5 , H_1 – H_7 , O_1 и O_4 формируют основную цепь полимера, по этой причине их участие в сильных межмолекулярных взаимодействиях затруднено (хотя и не исключено совершенно). Поэтому эти атомы следует рассматривать как **не включенные в полярные группы** и использовать для них в расчете обычные параметры K_i из таблицы 18. Атомы C_6 , H_8 и H_9 образуют ответвление от основной цепи и рассматриваются как **включенные в полярную группу** и, следовательно, способные к диполь-дипольному взаимодействию; для них используются параметры K_i^d . И, наконец, оставшиеся атомы водорода и кислорода **включены в состав**

гидроксогрупп, образующих водородные связи, и для них используются параметры K_i^h .

Теперь, пользуясь таблицей 18, следует определить инкременты ван-дер-ваальсовых объемов каждого атома, входящего в состав повторяющегося звена полимера. Например, валентное окружение атома углерода C_1 состоит из двух атомов кислорода, атома углерода и атома водорода, следовательно, этому атому соответствует первая структура из таблицы 17, и инкремент его ван-дер-ваальсового объема равен 15,3 Å. Аналогичным образом строятся рассуждения для атомов кислорода и водорода.

Для облегчения расчета данные удобно представить в виде таблицы. Во второй колонке таблицы 19 приведены значения инкрементов ван-дер-ваальсового объема для всех атомов в составе повторяющегося звена целлюлозы. Нумерация атомов (первая колонка таблицы 19) соответствует нумерации на рисунке 50.

В третьей колонке таблицы 19 приводятся значения параметров K_i согласно изложенным выше соображениям. Четвертая колонка содержит произведения $K_i \Delta V_i$ для каждого атома в составе повторяющегося звена. Под таблицей вынесены значения $\sum_i \Delta V_i$ и

$\sum_i K_i \Delta V_i$, используемые при расчете температуры начала интенсивной термической деструкции по формуле (21).

Следует отметить особенность расчета произведения $K_i \Delta V_i$ для водородной связи. Инкременты объемов как атома кислорода, так и атома водорода, образующих гидроксогруппу, следует умножить на один и тот же параметр $K_i^h = 3,450$. При этом атом кислорода в пиранозном цикле, в принципе тоже участвующий в образовании внутримолекулярной водородной связи (рис. 51), в расчет не принимается.

Подобная табличная форма записи удобна при использовании ЭВМ. Например, представление данных в виде электронных таблиц Microsoft Excel позволяет полностью автоматизировать расчет. Основная трудность расчета при этом сводится к тщательному анализу структуры и правильному подбору параметров K_i .

Таблица 19. Расчет температуры начала интенсивной термической деструкции целлюлозы

Атом	$\Delta V_i, \text{\AA}^3$	$K_i \cdot 10^3, \text{\AA}^3 \text{ K}^{-1}$	$K_i \cdot \Delta V_i \cdot 10^3$	Примечания
C ₁	15,3	1,150	17,595	Составляет основную цепь
C ₂	12,2	1,150	14,03	Составляет основную цепь
C ₃	12,2	1,150	14,03	Составляет основную цепь
C ₄	12,2	1,150	14,03	Составляет основную цепь
C ₅	12,2	1,150	14,03	Составляет основную цепь
C ₆	16,2	1,920	31,104	Входит в состав полярной группы
O ₁	3,4	0,058	0,1972	Составляет основную цепь
O ₂	5,6	3,450	19,32	Входит в состав ОН-группы
O ₃	5,6	3,450	19,32	Входит в состав ОН-группы
O ₄	3,4	0,058	0,1972	Составляет основную цепь
O ₅	5,6	3,450	19,32	Входит в состав ОН-группы
H ₁	2,0	2,307	4,614	Составляет основную цепь
H ₂	4,7	3,450	16,215	Входит в состав ОН-группы
H ₃	2,0	2,307	4,614	Составляет основную цепь
H ₄	2,0	2,307	4,614	Составляет основную цепь
H ₅	4,7	3,450	16,215	Входит в состав ОН-группы
H ₆	2,0	2,307	4,614	Составляет основную цепь
H ₇	2,0	2,307	4,614	Составляет основную цепь
H ₈	2,0	0,556	1,112	Входит в состав полярной группы
H ₉	2,0	0,556	1,112	Входит в состав полярной группы
H ₁₀	4,7	3,450	16,215	Входит в состав ОН-группы
	$\sum_i \Delta V_i =$ =132		$\sum_i K_i \Delta V_i =$ =0,237	

$$T_d = \frac{132}{0,237} = 557 \text{ (K)}.$$

Экспериментально определенные значения T_d различных полиморфных модификаций целлюлозы лежат в интервале температур 473–579 К [111–115]. Следует еще раз обратить внимание на то, что метод Аскадского не позволяет учесть влияние полиморфной модификации целлюлозы на температуру начала интенсивной термической деструкции, хотя существование такого влияния доказано экспериментально [112, 113].

3.5. ТЕМПЕРАТУРА НАЧАЛА ИНТЕНСИВНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

3.5.1. Особенности расчета температуры начала интенсивной термической деструкции эфиров целлюлозы

При применении описанного подхода к расчету температуры начала интенсивной термической деструкции производных целлюлозы следует учитывать ряд особенностей их строения, оказывающих заметное влияние на рассчитываемую величину. Эти полимеры сохраняют пиранозный «скелет» целлюлозы и зачастую содержат большое количество ОН-групп, способных к образованию водородных связей. Как и в целлюлозе, водородные связи могут образовываться как между соседними молекулами, так и в пределах одной цепи. Наличие межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей зависит от стерических факторов – расположения ОН-групп по отношению к плоскости колец и наличия в кольцах заместителей.

Кроме того, многие производные целлюлозы являются разноразветвленными, т.е. содержат в своей цепи фрагменты различного состава. Степень замещения в эфирах целлюлозы практически никогда не выражается целым числом. С полной уверенностью можно говорить лишь о регулярном строении эфиров целлюлозы со степенью замещения, равной трем, т.е. таких производных, в которых каждая ОН-группа этерифицирована.

Общая формула полностью замещенного фрагмента структуры эфиров целлюлозы приведена на рисунке 52в, где R – алифатический, ароматический или иной заместитель. В случае смешанных эфиров эти заместители могут иметь разную химическую природу. Но отметим, что структурная единица $[C_6H_7O_2]$ одинакова для всех полностью замещенных фрагментов структуры. С учетом этого факта формулу (19) для упрощения расчета T_d тризамещенных структурных фрагментов можно привести к виду:

$$T_d = \frac{101,1 + \sum_i \Delta V_i^{sub}}{130,5074 + \sum_i K_i^{sub} \Delta V_i^{sub}}, \quad (22)$$

где $\sum_i \Delta V_i^{sub}$ – сумма инкрементов ван-дер-ваальсового объема для всех атомов в составе заместителей; K_i^{sub} – параметр, учитывающий энергию химических связей и межмолекулярного взаимодействия для каждого атома в составе заместителей.

Используя аналогичные рассуждения, можно вывести следующие формулы для расчета T_d монозамещенных (рис. 52а, соотношение (21)) и дизамещенных (рис. 52б, соотношение (22)) фрагментов структур эфиров целлюлозы:

$$T_d = \frac{121,7 + \sum_i \Delta V_i^{sub}}{201,5774 + \sum_i K_i^{sub} \Delta V_i^{sub}}; \quad (23)$$

$$T_d = \frac{111,4 + \sum_i \Delta V_i^{sub}}{166,042 + \sum_i K_i^{sub} \Delta V_i^{sub}}. \quad (24)$$

Следует отметить, что формулы (22)–(24), как и исходная формула (21) могут применяться в двух случаях:

1. Для расчета температуры начала интенсивной термической деструкции целлюлозы и ее производных **регулярного строения**. Из всего разнообразия производных целлюлозы в эту группу входят сама целлюлоза, ее эфиры со степенью замещения (СЗ), равной трем. Кроме того, существует относительно небольшое число эфиров регулярного строения с меньшими СЗ, которые получают по специально разработанным методикам, обеспечивающим равномерное замещение. В качестве примера можно привести эфиры регулярного строения с СЗ = 2, получаемые из целлюлозы с предварительно защищенной первичной гидроксильной группой у атома углерода С₆ [116].
2. Для расчета температуры начала интенсивной термической деструкции **фрагментов структур** эфиров целлюлозы. Такие вычисления необходимы для окончательного расчета T_d эфиров целлюлозы нерегулярного строения.

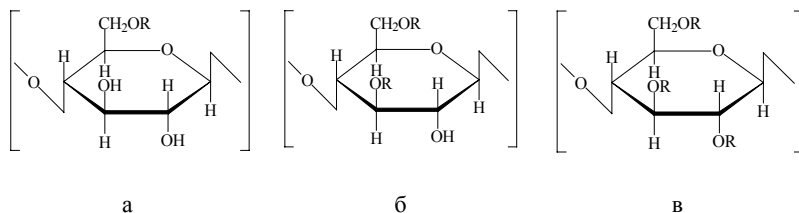


Рис. 52. Общие формулы некоторых структурных фрагментов эфиров целлюлозы

В самом общем случае частично замещенный эфир целлюлозы нерегулярного строения содержит структурные фрагменты а), б) и в) (рис. 52), а также звенья с иным расположением заместителей и незамещенные фрагменты структуры исходной целлюлозы. Температуру начала интенсивной термической деструкции такого эфира можно рассчитать, если известны мольные доли каждого фрагмента его структуры. Для каждого структурного фрагмента рассчитываются величины ван-дер-ваальсового объема и температуры начала термодеструкции, а итоговое значение величины T_d для полимера, построенного из этих фрагментов, вычисляется по формуле [108]:

$$T_d = \frac{\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + \dots + \alpha_n \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n}{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n}, \quad (25)$$

$$\alpha_1 \frac{i}{T_{d,1}} + \alpha_2 \frac{i}{T_{d,2}} + \dots + \alpha_n \frac{i}{T_{d,n}}$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ – мольные доли структурных фрагментов 1, 2...n; $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1, \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2, \dots, \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n$ – ван-дер-ваальсовые объемы этих фрагментов; $T_{d,1}, T_{d,2}, \dots, T_{d,n}$ – температуры начала интенсивной термической деструкции гомополимеров, состоящих из структурных фрагментов 1, 2...n.

На практике мольные доли каждого фрагмента структуры полимера нерегулярного строения определить трудно. В этом случае можно рассчитать величину T_d для регулярного полимера с той же

степенью замещения по формулам (22)–(25). Часто такое приближение дает удовлетворительные результаты.

3.5.2. Простые эфиры целлюлозы

Температуры начала интенсивной термической деструкции для фрагментов структур простых эфиров целлюлозы, рассчитанные по методу А.А. Аскадского, приведены в таблицах 20–22. Обратим внимание на то, что величина T_d фрагмента структуры совпадает с величиной T_d идеализированного эфира целлюлозы регулярной структуры, построенного только из фрагментов данного типа, т.е. представляющего собой гомополимер.

Введение в молекулу целлюлозы простых эфирных групп *n*-алкильного ряда значительно повышает температуру начала интенсивной термодеструкции полученного эфира по сравнению с исходной целлюлозой (расчетная величина T_d целлюлозы составляет 284°C) (табл. 20). С увеличением длины углеводородного радикала T_d увеличивается для монозамещенных фрагментов и уменьшается для ди- и тризамещенных.

В рядах оксиалкильных и карбоксиалкильных производных целлюлозы отмечается меньшее (по сравнению с алкиловыми эфирами) увеличение T_d , связанное, видимо, с сохранением в структуре повторяющегося звена трех гидроксогрупп, как и у исходной целлюлозы (табл. 21). С увеличением длины углеводородной цепочки для всех окси- и карбоксиалкильных производных T_d повышается.

Введение в молекулу целлюлозы непредельных и ароматических заместителей приводит к повышению T_d на 25–100°C в зависимости от размеров заместителя и степени замещения (табл. 22). Наибольшие значения величин T_d проявляют структурные фрагменты винилцеллюлозы, наименьшие – фрагменты тритилцеллюлозы, содержащие объемистый тритильный радикал.

Следует отметить, что монокарбоксилцеллюлоза является продуктом окисления CH_2OH -группы целлюлозы до карбоксильной группы [117], поэтому существование ди- и тризамещенных структурных фрагментов невозможно (табл. 21).

Таблица 20. Температуры начала интенсивной термической деструкции фрагментов структур алкиловых эфиров целлюлозы

Производные целлюлозы	T_d структурных фрагментов, °C		
	моно- замещенных	дизамещенных	тризамещенных
Метилцеллюлоза	335	380	422
Этилцеллюлоза	336	376	406
Пропилцеллюлоза	338	372	396
Бутилцеллюлоза	339	369	388
Пентилцеллюлоза	340	367	384
Гексилцеллюлоза	340	366	380
Децилцеллюлоза	343	362	371
Пентадецилцеллюлоза	345	359	365
Эйкозилцеллюлоза	346	357	362

Таблица 21. Температуры начала интенсивной термической деструкции фрагментов структур окси- и карбоксиалкиловых эфиров целлюлозы

Производные целлюлозы	T_d структурных фрагментов, °C		
	моно- замещенных	дизамещенных	три- замещенных
Оксиметилцеллюлоза	290	295	299
Оксиэтилцеллюлоза	296	303	308
Оксипропилцеллюлоза	300	309	315
Оксибутилцеллюлоза	304	314	320
Оксипентилцеллюлоза	307	318	324
Оксигексилцеллюлоза	310	321	326
Монокарбоксилцеллюлоза	275	—	—
Карбоксиметилцеллюлоза	289	292	294
Карбоксиэтилцеллюлоза	294	300	303
Карбоксипропилцеллюлоза	298	305	309
Карбоксибутилцеллюлоза	302	310	314
Карбоксипентилцеллюлоза	305	314	318
Карбоксигексилцеллюлоза	308	317	321

Таблица 22. Температуры начала интенсивной термической деструкции фрагментов структур эфиров целлюлозы, содержащих непредельные и ароматические заместители

Производные целлюлозы	T_d структурных фрагментов, °C		
	монозамещенных	дизамещенных	тризамещенных
Винилцеллюлоза	326	359	385
Бензилцеллюлоза	319	333	341
α -нафтилцеллюлоза	312	322	327
Тритилцеллюлоза	307	311	314

3.5.3. Сложные эфиры целлюлозы

Введение в молекулу целлюлозы сложноэфирных групп *n*-алифатического ряда приводит к несколько меньшему повышению температуры начала интенсивной термодеструкции (табл. 23) по сравнению с простыми эфирами с тем же числом атомов углерода в заместителе, что согласуется с представлениями о меньшей прочности связей в сложноэфирной группировке. Аналогичный вывод можно сделать, сравнивая значения T_d структурных фрагментов бензилцеллюлозы (простой эфир) и бензоата целлюлозы (сложный эфир). Тем не менее для сложноэфирных производных *n*-алифатического ряда прослеживается та же тенденция, что и для простых эфиров: при увеличении длины углеводородной цепочки T_d увеличивается для монозамещенных фрагментов и уменьшается для ди- и тризамещенных.

Представляют интерес величины T_d сложных эфиров галогензамещенных уксусных кислот. Если введение трифторацетатной группировки в молекулу целлюлозы вызывает повышение температуры начала термодеструкции, причем тем большее, чем больше степень замещения, то в случае трихлорацетатной группы влияние заместителя противоположное: величина T_d падает в прямой зависимости от степени замещения. При этом температура начала термодеструкции трихлорацетата на 35–57°C ниже, чем у целлюлозы ($T_d = 284^\circ\text{C}$).

Таблица 23. Температуры начала интенсивной термической деструкции фрагментов структур сложных эфиров целлюлозы

Производные целлюлозы	T_d структурных фрагментов, °C		
	монозамещенных	дизамещенных	тризамещенных
Формиат целлюлозы	327	366	402
Ацетат целлюлозы	328	360	384
Пропионат целлюлозы	330	358	378
Бутират целлюлозы	332	358	372
Пентаноат целлюлозы	333	357	371
Гексаноат целлюлозы	334	356	369
Трифторацетат целлюлозы	334	365	388
Трихлорацетат целлюлозы	249	235	227
Бензоат целлюлозы	313	326	333

3.5.4. Эфиры целлюлозы, содержащие атомы серы и азота

Введение в молекулу целлюлозы серосодержащих заместителей сильно уменьшает величину T_d соответствующих эфиров пропорционально степени замещения. Так, расчетные температуры начала интенсивной термодеструкции фрагментов сульфата целлюлозы (табл. 24) подтверждаются экспериментальными данными [118]. Очень низкие расчетные значения T_d для Н-формы ксантогената целлюлозы могли бы служить объяснением факта, что этот эфир существует только в ионной форме [118].

По сравнению с сульфатом целлюлозы в сульфоалкиловых эфирах сера и кислород разделены посредством одной или нескольких групп $-\text{CH}_2-$. При этом влияние серы на T_d закономерно уменьшается с увеличением длины углеводородной цепочки (табл. 24), причем зависимость близка к линейной. Как и в случае сульфата целлюлозы, для сульфоалкиловых эфиров сохраняется обратная зависимость температур начала термодеструкции от степени замещения.

Таблица 24. Температуры начала интенсивной термической деструкции фрагментов структур эфиров целлюлозы, содержащих S и N

Производные целлюлозы	T_d структурных фрагментов, °C		
	монозамещенных	дизамещенных	тризамещенных
Сульфат целлюлозы	172	121	92
Сульфо- метилцеллюлоза	198	162	142
Сульфо- этилцеллюлоза	208	179	164
Сульфо- пропилцеллюлоза	217	193	181
Сульфо- бутилцеллюлоза	225	206	196
Сульфо- пентилцеллюлоза	232	216	208
Сульфо- гексилцеллюлоза	238	225	219
Тозилат целлюлозы	237	223	216
Ксантогенат целлюлозы	103	44	15
Нитрат целлюлозы	314	341	364

Температуры начала термической деструкции структурных фрагментов нитрата целлюлозы (табл. 24) являют собой еще один пример величины T_d , экспериментальное определение которой методом дериватографии практически неосуществимо, поскольку до достижения значения T_d нитраты целлюлозы возгораются или разлагаются со взрывом.

Экспериментальная проверка полученных величин была проведена на примере целлюлозы и ее производных регулярного строения: хитозана, триацетата и трифторацетата. Экспериментальные величины T_d получены методом дифференциального термического анализа на Q-дериватографе системы F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey фирмы MOM (Венгрия) с линейной скоростью 5 град/мин до температуры 500°C. Чувствительность ДТА – 1/5, величина навески образца составляла 0,1–0,2 г. Термическая деструкция происходила в платиновом тигле в среде азота.

Методом ДТА были определены температуры начала интенсивной термической деструкции различных образцов целлюлозы: хлопковой и древесной. Наиболее близким к расчетному (284°C) оказалось значение T_d древесной целлюлозы, выделенной по методу Кюршнера–Хоффера (281°C). Показано, что на величину температуры начала термодеструкции оказывает влияние структурная модификация целлюлозы [119]. Значение T_d , полученное методом А.А. Аскадского, таким образом, наиболее близко к температуре начала термодеструкции целлюлозы II.

Триацетат целлюлозы, полученный методом исчерпывающего гомогенного ацетилирования [53], представляет собой сложный эфир целлюлозы регулярного строения, в котором каждая ОН-группа целлюлозы замещена на ацетильную группу. Расчетная (384°C) и экспериментальная (381°C) величины T_d находятся в хорошем соответствии.

Трифторацетат целлюлозы – сложный эфир целлюлозы и трифторуксусной кислоты – был получен по методике [120]. Это эфир регулярной структуры с $\text{CZ} = 1$, в котором ацилирована только первичная ОН-группа. Расчетное значение температуры начала термодеструкции составило 334°C (табл. 22), экспериментально определенное – 344°C .

Таким образом, введение в молекулу целлюлозы эфирных группировок, содержащих только атомы С, Н и О, приводит к увеличению температуры начала интенсивной термической деструкции, при этом ее величина зависит от природы заместителя и степени замещения.

Замещение ОН-групп целлюлозы на трихлорацетатные группы, а также группы, содержащие атомы серы, приводит к уменьшению температуры начала интенсивной термической деструкции соответствующих эфиров.

Экспериментально полученные значения температуры начала интенсивной термической деструкции для некоторых производных целлюлозы оказались близки к рассчитанным.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 1999. 628 с.
2. Гемипеллюлозы / Под ред. В.С. Громова. Рига, 1991. 488 с.
3. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Минск, 1964. 338 с.
4. Griffiths P.R., de Haseth J.A. Fourier transform infrared spectrometry. Wiley, New York, 1986. 672 pp.
5. Methods in lignin chemistry. Lin S.J., Dence C.W., ED.-Berlin A.O.; Springer, 1992. 578 p.
6. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М., 1985. 384 с.
7. Хергерт Г.Л. ИК-спектры лигнина // Лигнины / Под ред. К.В. Сарканена и К. Х. Людвиг. М., 1975. 632 с.
8. Faix O. Classification of lignin from different botanical origins by FTIR spectroscopy // *Holzforschung*. 1991. Vol. 45. P. 21-27.
9. Michel A.J. // *Aust. J. Chem.* 1966. Vol. 19. P. 2285.
10. Пилипчук Ю.С., Пен Р.З., Финкельштейн А.В. Идентификация некоторых частот в ИК-спектрах хвойного лигнина // Применение молекулярной спектроскопии в химии. М., 1966. С. 137–142.
11. Гольман Л.П., Резников В.М. ИК-спектры модельных соединений лигнина в области частот валентных и деформационных колебаний гидроксильных групп // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1973. Т. 19. С. 494–499.
12. Смилга А.К., Эриньш П.П., Закис Г.Ф. Изменения в ИК-спектрах лигнина при его модификации // *Химия древесины*. 1976. №3. С. 84–90.
13. Скурихин И.М. Исследование ИК-спектров продуктов этанолиза лигнина дуба и сосны // *Химия природных соединений*. 1967. №3. С. 208.

14. Пилипчук Ю.С., Пен Р.З., Финкельштейн А.В. Идентификация частот поглощения связей С–Н в ИК-спектрах лигнина // Журнал физической химии. 1965. Т. 39. С. 1768.
15. Hergert H.L. // J. Org. Chem. 1960. Vol. 25. №3. P. 405.
16. Conley R.T. Infrared spectroscopy. Allyn and Bacon, inc. Boston, 1972. 355 p.
17. Hergert H.L., Kurth E.F. The infrared spectra of lignin and related compounds. I. Characteristic carbonyl and Hydroxyl frequencies of some flavanones, flavones, chalcones and atefophhenones // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. P. 1622.
18. Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. М., 1973. 296 с.
19. Roeges, Noel P.G. A guide to the complete interpretation of infrared specter of organic structures. John Wiley & sons. Chichestes; New-York; Bristane; Toronto; Singapore, 1995. 340 p.
20. Резников В.М., Понуров Г.Д., Соловьев Л.С. ИК-спектры лигнина Бьеркмана и продуктов его конденсации // Журнал прикладной химии. 1963. Т. 36. С. 1557.
21. Sundholm F. // Acta Chem. Scand. 1968. Vol. 22. P. 854.
22. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.
23. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта. М., 1976. 472 с.
24. Mam I., Marriran H. // Trans. Faraday Soc. 1956. Vol. 52. P. 492.
25. Kondo T. The assignment of IR absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose // Cellulose. 1997. №4. P. 281–292.
26. Kondo T. The relationship between intramolecule hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives // Journal Polymer Science. B. Polym. Phys. 1997. Vol. 35. P. 717–723.
27. Liang C.Y., Marchessault R.H. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. I. Hydrogen Bonds in native cellulose // Journal of polymer science. 1959. Vol. XXXVII. P. 385–395.
28. Liang C.Y., Marchessault R.H. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. III. Mercerized cellulose // Journal of polymer science. 1960. Vol. XXXXIII. P. 71–84.

29. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем сшивания. Л., 1988. С. 296.
30. Деркачева О.Ю. Определение состава и структуры лигноцеллюлозных материалов методом ИК-Фурье спектроскопии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 1997.
31. Левдик И.Ю. Исследование химического состава, молекулярной и надмолекулярной структуры целлюлозных материалов методом ИК-спектроскопии // Методы исследования целлюлозы. Рига, 1981. С. 32–43.
32. Marechal Y., Chanzy H. The hydrogen bond network in I_β cellulose as observed by infrared spectrometry // Journal of molecular structure. 2000. 523. P. 183–196.
33. Akerholm M., Salmen L. Interaction between wood polymers studied by dynamic FT-IR spectroscopy // Polymer. 2001. Vol. 42. P. 963–969.
34. O'Connor R.T., Du Prè E., Mitcham D. Application of infrared absorption spectroscopy to investigations of cotton and modified cottons. Part I. Physical and cristalline modification and oxidation // Text. Res. J. 1958. Vol. 28. № 5. P. 382–392.
35. Левдик И.Ю., Никитин В.Н. Определение глубины мерсеризации целлюлозы методом ИК-спектроскопии // Cell. Chem. Technol. 1968. Vol. 11. №3, P. 259–268.
36. Nelson M.L., O'Connor R.T. Relation of Certain Infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III, and of amorphous cellulose // Journal of applied polymer science. 1964. Vol. 8. P. 1311–1324.
37. Higgins H.G., Stewart C.M., Harrington K.J. Infrared spectra of cellulose and Related Polysaccharides // Journal of polymer science. 1961. Vol. 51. P. 59–84.
38. Liang C.Y., Marchessault R.H. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. VIII. Xylans // Journal of polymer science. 1962. Vol. 59. P. 357–378.
39. Aspinall G.O. The polysaccharides. Molecular Biology. Vol. 2. New York: Academic Press. 1983.

40. Kacurakova M., Wellner N., Ebringerova A., Wilson R.H., Belton P.S. Characterisation of xylan type polysaccharides and associated cell wall components // *Food Hydrocolloids*. 1999. Vol. 13. P. 35–41.
41. Yui T., Imada K., Shibuya N., Ogawa K. Conformation of an arabinoxylan isolated from the rice endosperm cell wall by X-ray diffraction and conformational analysis // *Bioscience, biotechnology and biochemistry*. 1995. Vol. 59. P. 965–968.
42. Kacurakova M., Ebringerova A., Wilson R.H., Belton P.S., Hirsch Y. Hydration properties of xylan type structures: an FTIR study of xylooligosaccharides // *Journal of the science of Food and Agriculture*. 1998. Vol. 77. P. 38–44.
43. Kacurakova M., Capek P., Sasinkova V., Wellner N., Ebringerova A. FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses // *Carbohydrate Polymers*. 2000. Vol. 43. P. 195–203.
44. Карклин В.Б., Якобсон М.К., Столдере И.А. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов. VIII. Определение содержания ацильных групп в препаратах гемицеллюлоз березовой древесины по ИК-спектрам // *Химия древесины*. 1975. №3. С. 100–107.
45. Калутская Е.П. ИК-спектроскопическое изучение взаимодействия ксилана и сорбируемой воды // *Высокомолекулярные соединения*. 1988. Т. 30А. С. 867–872.
46. Nelson M.L., O'Connor R.T. Relation of Certain Infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III, and of amorphous cellulose // *Journal of applied polymer science*. 1964. Vol. 8. P. 1311–1324.
47. Griffiths P.R. Mid-infrared Fourier transform spectrometry, in *Laboratory methods in vibrational spectroscopy*, John Wiley, 1987. 600 p.
48. Hummel D.O., Scholl F.K. Atlas of polymer and plastics analysis. Vol. 2. Plastics, fibres, rubbers, resins; Starting and auxiliary materials, degradation products. VCH Publisher, New-York, 1988. P. 131.
49. Kauppinen J.K., Moffatt D.J., Mantsh H.H., Cameron D.G. Fourier self-deconvolution: a method for resolving intrinsically overlapped bands // *Applied spectroscopy*. 1981. Vol. 35. P. 271–276.

50. Perkampus H.-H. Encyclopedia of spectroscopy: Weinheim; VCH, 1995.
51. Gomberg M., Buchler C.C. The Preparation of Benzyl Esthers and Other Benzyl-Derivatives from Benzyl Chloride // The Journal of the American Chemical Society. 1920. Vol. 42. № 10. P. 2059–2072.
52. Катраков И.Б., Лыкасов А.В., Тарасова Н.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И. Изучение процессов глубокой химической переработки растительного сырья. Бензилирование древесины осины и ее компонентов // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1997. Т. 40. Вып. 5. С. 117–123.
53. Оболенская А.В., Ельницкая Э.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учебное пособие для вузов. М., 1991. 320 с.
54. Varsanyi G. Assignments for vibrational spectra of 700 denzene derivatives. Vol. 1. Academini Kiado. Budapest, 1973. 462 p.
55. Дудкин М.С., Коган Е.А., Гриншпан С.И. Получение и свойства карбоксиметилловых эфиров ксиланов // Известия Академии наук Латвийской ССР. 1964. №5. С. 633–637.
56. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М., 1968. 536 с.
57. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М., 1981. 650 с.
58. Кайминь И.Ф., Иоелович М.Я. Методы дилатометрии и термомеханики при изучении целлюлозы и ее производных // Методы исследования целлозы. Рига, 1981. С. 73–95.
59. Gehman S.D. // Rubber Chem. And Technol. 1967. V. 46. №2. P. 592–597.
60. Magen G.K. // Eur. Polymer. 1986. V. 22. №12. P. 967.
61. Eitel Michael // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1971. V. 12. №2.
62. Curro John G. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. №1. P. 177–180.
63. Евреинов В.В., Ткач Ю.Г., Энтилис С.Г. // Высокомолекулярные соединения. 1973. Серия А. №15. С. 4.
64. Забродин В.Б., Зыков В.И., Чуй Г.Н. // Высокомолекулярные соединения. 1974. Серия Б. №5. С. 3.
65. Забродин В.Б., Зыков В.И., Чуй Г.Н. // Высокомолекулярные соединения. 1973. Серия Б. Т. 5. №9. С. 678.

66. Волкова Н.Н., Сандаков Г.И., Сосиков А.И., Ольхов Ю.А., Смирнов Л.П., Суманен К.Т. // Высокомолекулярные соединения. 1992. Серия А. Т. 34. №3. С. 237.
67. Olkhov Yu.A., Badamshina E.R. // Int.J. Polymeric mat., 1993. V. 19. №1–2. P. 117–125.
68. Патент России №1763952. Способ определения распределения молекулярных масс полимеров / Ольхов Ю.А., Иржак В.И., Батулин С.М. 21.06.1993 БИ. №35.
69. Патент России №2023255. Способ определения молекулярно-массового распределения сетчатых полимеров // Ольхов Ю.А., Иржак В.И., Батулин С.М. 15.11.1994. БИ №21.
70. Патент России №1784861. / Ольхов Ю.А., Бакова Г.М., Алейникова А.С., Батулин С.М. 29.06.1993.
71. Ольхов Ю.А., Смирнова Т.Н., Котова Н.Ф., Исканов Л.И., Милинчук В.К. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. №3. С. 13–18.
72. Ольхов Ю.А., Куш П.П. // Тезисы докладов 2-й Международной конференции по композитам. М., 1994. С. 238.
73. Ольхов Ю.А., Батулин С.М. // Техника машиностроения. 1995. Т. 4. С. 20.
74. Jurkowski B., Olkhov Y. New Aspects of Polyamide 6 Mixing in Molten State with Low-Density Polyethylene // J. Appl. Polym Sci. 1997. Vol. 65. P. 1807–1811.
75. Olkhov Y., Jurkowska B., Jurkowski B., Olkhova O. Study of butadiene rubber mastication and mixing with carbon black // J. Appl. Polym. Sci. 1999, Vol. 71. P. 729–737.
76. Olkhov Y., Jurkowski B. Thermomechanical Study of molecular and Topological Structure of Different Kinds of Sulfur // J. Appl. Polym Sci. 1997. Vol. 65. P. 499–505.
77. Olkhov Y., Jurkowska B., Jurkowski B. Thermomechanical study of butyl rubber mastication during compounding // J. Appl. Polym. Sci. 1998. Vol. 68. P. 2159–2167.
78. Jurkowski B., Pesetskii S.S., Olkhov Y.A., Krivoguz Yu. M., Kelar K. Investigation of molecular structure of LDPE modified by itaconic acid grafting // J. Appl. Polym. Sci. 1999. Vol. 71. P. 1771–1779.
79. Olkhov Y.A., Belov D.G., Belov G.P. // J. of Thermal Analysis. 1995. V. 46. P. 237–243.

80. Иржак Т.Ф., Варюхин С.Е., Ольхов Ю.А., Батурин С.М., Иржак В.И. Модель физической сетки: релаксационные свойства полимеров в высокоэластическом состоянии // Высокомолекулярные соединения. А. 1997. Т. 39. №4. С. 671–676.
81. Ольхов Ю.А., Иржак В.И. // Высокомолекулярные соединения. 1998. Б. 40. №10. С. 1706–1714.
82. Ольхов Ю.А., Батурин С.М., Иржак В.И. Влияние молекулярно-массового распределения на термомеханические свойства линейных полимеров // Высокомолекулярные соединения. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 849–856.
83. Vorovich I.I., Ustinov Yu.A. // J. Appl. Math. Mech. 1959. V. 30. P. 148–172.
84. Тейтельбаум М.И. Термомеханический анализ полимеров. М., 1975.
85. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров, М., 1963. 535 с.
86. Ольхов Ю.А., Эстрин Я.И. Авт.свид. СССР №427483 от 12.12.1988.
87. Barton J.V. // Analytical Proceedings. V. 8. №10. P. 411–460.
88. Pesetskii S.S., Jurkowski B., Olkhov Y.A., Olkhova O.M., Storozhuk I.P., Mozheiko U.M. // European Polymer Journal. 2001. Vol. 37. P. 2187–2199.
89. Эриньш П.П. Исследование строения и деструкции лигноуглеводной матрицы древесины. Дис. ... д-ра хим. наук. Рига, 1976.
90. Эриньш П.П. Строение и свойства древесины как многокомпонентной полимерной системы // Химия древесины. 1977. №1. С. 8–25.
91. Goring D.A. Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose // Pulp and Paper Mag. Canada. 1963. Vol. 64. № 12. P. 517–527.
92. Ramiah M.V., Goring D.A. 1. The thermal expansion of cellulose, hemicellulose and lignin // J. Polymer Sci. 1965. №1. P. 27–48.
93. Ramiah M.V. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose and lignin // J. Appl. Polymer Sci. 1970. Vol. 14. №5. P. 1323–1337.
94. Пен Р.З. Технология древесной массы: Учебное пособие. Красноярск, 1997. 220 с.

95. Базарнова Н.Г. Химические превращения древесины в реакциях О-алкилирования и этерификации: Дис. ... д-ра хим. наук. Красноярск, 1999. 380 с.
96. Чудаков И.И. Исследование процессов конденсации и окислительно-гидролитическое расщепление лигнина // Тр. ВИННСТС. 1996. Вып. 15. С. 285–290.
97. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А., Скворцов Е.В. Изучение структуры диоксан-лигнина древесины осины методом термомеханической спектроскопии // Сб. трудов Всерос. семинара «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул, 2002. С. 19–23.
98. Hatakeyama H., Nakano J. Nuclear magnetic resonance studies on lignin in solid state // TAPPI. 1970. Vol. 53. №3. P. 472–475.
99. Ольхов Ю.А., Базарнова Н.Г., Токарева И.В. Изучение молекулярно-топологической структуры древесины осины методом термомеханической масс-спектроскопии // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1998. Т. 41. Вып. 6. С. 124–132.
100. Катраков И.Б. Исследование процесса и продуктов бензилирования древесины осины: Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 1999. 158 с.
101. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Керницкий В.С., Ольхов Ю.А. Изучение превращений древесины осины в реакции бензилирования // Пластические массы. 1998. №8. С. 35–37.
102. Базарнова Н.Г., Кузьмина Н.В. Изучение влияния предобработки на ацилирование древесины осины // Пластические массы. 1998. №7. С. 34–36.
103. Базарнова Н.Г., Худенко С.В., Галочкин А.И., Ольхов Ю.А. Ацетилирование древесины осины уксусным ангидридом в присутствии гидроксида натрия // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1998. Т. 41. Вып. 6. С. 120–123.
104. Маркин В.И. Исследование карбоксиметилирования древесины суспензионным способом: Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 1999. 159 с.
105. Маркин В.И., Ольхов Ю.А., Базарнова Н.Г. Формирование молекулярно-топологической структуры древесины осины

- карбоксиметилированной в различных органических растворителях // Химия и химическая технология растительных веществ: Сб. тез. докл., Сыктывкар, 2000. С. 239.
106. Микушина И.В., Маркин В.И., Ольхов Ю.А., Базарнова Н.Г. Методы исследования модифицированной древесины и ее основных компонентов. Термомеханическая спектроскопия // Сб. трудов Второй межд. научно-техн. конф. «Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных конденсированных сред». Барнаул, 3–4 октября 2001 г. Барнаул, 2001. С. 144–153.
107. Базарнова В.В., Токарева И.В., Ольхов Ю.А., Галочкин А.И., Карпова Е.В. Карбоксиметилирование древесины осины твердофазным способом // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1998. Т. 41. Вып. 5. С. 104–108.
108. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1: Атомно-молекулярный уровень. М., 1999. 544 с.
109. Аскадский А.А., Болобова А.В., Кондращенко В.И. Щербухин В.Д. Расчетная оценка физических характеристик ряда природных полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2000. Т. 42. №3. С. 517–529.
110. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М., 1988. 512 с.
111. Рожкова О.В., Мясоедова В.В., Домбург Г.Э., Крестов Г.А. Термический анализ целлюлозы и ее производных // Химия древесины. 1988. №1. С. 29–35.
112. Лукс Р.В., Домбург Г.Э., Веверис Г.П. Термический анализ структурных модификаций целлюлозы // Химия древесины. 1989. №3. С. 20–23.
113. Даугвилене Л.Я., Гальбрайт Л.С., Домбург Г.Э., Скрипченко Т.Н. Сравнительное исследование термической деструкции структурных модификаций полисахаридов // Химия древесины. 1979. №1. С. 48–55.
114. Домбург Г.Э., Сергеева В.Н., Калниньш А.И., Кошик М.Ф. О возможности дифференциально-термического анализа некоторых компонентов древесины без их выделения из клеточной стенки // Химия древесины. 1968. №2. С. 27–32.

115. Болкуневич П.Д., Удод Е.Т. Дериватографическое исследование образцов электроизоляционной целлюлозы // Химия древесины. 1979. №3. С. 75–77.
116. Heinze T. New ionic polymers by cellulose functionalization // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. P. 2341–2364.
117. Ермоленко И.Н., Лазарева Т.Г., Прокопчук Н.Р. Диэлектрические и термомеханические свойства монокарбоксилцеллюлозы // Химия древесины. 1984. №4. С. 107–110.
118. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., 1972. 520 с.
119. Лукс Р.В., Домбург Г.Э., Веверис Г.П. Термический анализ структурных модификаций целлюлозы // Химия древесины. 1989. №3. С. 20–23.
120. Емельянов Ю.Г., Гриншпан Д.Д., Капуцкий Ф.Н. Гомогенный синтез сложных эфиров целлюлозы в ее неводных растворах // Химия древесины. 1988. №1. С. 23–28.

НОРМАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ БЕНЗОЛЬНОГО КОЛЬЦА

